MONATSHEFTE

FÜR

CHEMIE

UND VERWANDTE THEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

VIII. BAND.

JAHRGANG 1887.

WIEN.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.
1888.

608. 653-B. Neu-Per
8
1887

ÖSTERR. NATIONALBIBLIOTHEK
WIEN

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Smolka, A., Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose in neutraler Lösung 1

Brodsky, L., Über die Einwirkung der Aldehyde auf Rhodanammonium 27

Benedikt, R. und **Ulzer, F.**, Über die Untersuchung von Acetylverbindungen und eine neue Methode zur Analyse der Fette . . . 41

Janovsky, J. V., Beiträge zur Kenntniss der Azoverbindungen. (Mit 3 Holzschnitten.) 49

Smolka, A., Über die Einwirkung von Brom auf Harnstoff 64

Olszewski, K., Bestimmung des Siedepunktes des Ozons und der Erstarrungstemperatur des Äthylens 69

— Über das Absorptions-Spectrum des flüssigen Sauerstoffs und der verflüssigten Luft. (Mit 1 Holzschnitt.) 73

Gintl, W. und **Storch, L.**, Zur Chemie des Ecgonins 78

Morawski, Th. und **Stingl, J.**, Über die Natur der Zuckerarten der Sojabohne 82

— — Über das Fett der Sojabohne 85

Sieber, N. und **Smirnow, A.**, Über das Verhalten der drei isomeren Nitrobenzaldehyde im Thierkörper 88

Brücke, E., Ist im Harn des Menschen freie Säure enthalten? . . . 95

Schramm, J., Über den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen 101

Peters, K., Über Leinölsäure 106

Raupenstrauch, G. A., Über Condensation des Normalbutyraldehydes 108

Weidel, H., Studien über Reactionen des Chinolins. (I. Abhandlung.) 120

Hazura, K., Untersuchungen über die Hanfölsäure. (II. Abhandlung.) 147

Hazura, K. und **Friedreich, A.**, Über trocknende Ölsäuren. (III. Abhandlung.) 156

Lebensbaum, M., Über die Menge des bei der Spaltung des Hämoglobins in Eiweiss und Hämatin aufgenommenen Sauerstoffs. (Mit 1 Holzschnitt.) 165

Berlinerblau, J., Indol aus Dichloräther und Anilin. 180

Berlinerblau, J. und **Polikiev, H.**, Über die bei der Indolbildung aus Bichloräther und aromatischen Aminen entstehenden Zwischenproducte 187

Seite

Miesler, J., Die elektromotorischen Verdünnungsconstanten von Silber- und Kupfersalzen 193
Weidel, H. und **Wilhelm, J.**, Zur Kenntniss der Oxydationsproducte des Pyα-Pyα-Dichinolyls 197
Horbaczewski, J., Über eine neue Synthese und die Constitution der Harnsäure 201
Benedikt, R. und **Ulzer, F.**, Zur Kenntniss der Türkischrothöle . . 208
Karcz, M., Über Glyoxal-Önanthylin und dessen Abkömmlinge . . . 218
Bandrowski, F. X., Über das Vorkommen alkaloidartiger Basen im galizischen Roherdöle 224
Herzig, J., Notiz über Isodulcit 227
Boltzmann, L., Über einen von Prof. Pebal vermutheten thermochemischen Satz, betreffend nicht umkehrbare elektrolytische Processe 230
Molisch, H., Über einige Beziehungen zwischen anorganischen Stickstoffsalzen und der Pflanze 237
Hazura, K., Über trocknende Ölsäuren. (IV. Abhandlung.) 260
Fossek, W., Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft in Schulzimmern. (Mit 1 Tafel.) 271
Zehenter, J., Über Bromderivate des Resorcins 293
Schramm, J. und **Zakrzewski, J.**, Spectraluntersuchungen über die Energie der Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe (Mit 1 Tafel) 299
Lippmann, E. und **Fleissner, F.**, Über die Synthese von Oxychinolincarbonsäuren (Mit 2 Holzschnitten) 311
Puschl, C., Über das Verhalten der Gase zu den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac 327
— Über den höchsten Siedepunkt der Flüssigkeiten 338
Goldschmiedt, G., Über ein neues Dimethoxylchinolin 342
Bondzyński, St., Über Sulfhydrylzimmtsäure und einige ihrer Derivate 349
Miesler, J., Über elektromotorische Verdünnungsconstanten (II. Mittheilung) 365
Moser, J., Notiz über Verstärkung photoelektrischer Ströme durch optische Sensibilisirung 373
Puschl, C., Über das Verhalten des Wasserstoffs zum Mariotte'schen Gesetze 374
Smolka, A., Über das Allylbiguanid und einige seiner Derivate . . . 379
— Über einige Salze der Pikraminsäure. 391
Morawski, Th. und **Klaudy, J.**, Über Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Citraconanils 399
Andreasch, R., Zur Kenntniss der Thiohydantoïne. (II. Abhandlung.) 407
Ehrlich, E., Über Resazoïn und Resorufin 425
Meyer, H., Über einige Derivate der Dimethyl-α-Resorcylsäure . . . 429
Lippmann, E., Über Oxychinolinkohlensäureäthyläther 439

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Smolka, A., Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose in neutraler Lösung 1

Brodsky, L., Über die Einwirkung der Aldehyde auf Rhodanammonium 27

Benedikt, R. und **Ulzer, F.**, Über die Untersuchung von Acetylverbindungen und eine neue Methode zur Analyse der Fette . . . 41

Janovsky, J. V., Beiträge zur Kenntniss der Azoverbindungen. (Mit 3 Holzschnitten.) 49

Smolka, A., Über die Einwirkung von Brom auf Harnstoff 64

Olszewski, K., Bestimmung des Siedepunktes des Ozons und der Erstarrungstemperatur des Äthylens 69

— Über das Absorptions-Spectrum des flüssigen Sauerstoffs und der verflüssigten Luft. (Mit 1 Holzschnitt.) 73

Gintl, W. und **Storch, L.**, Zur Chemie des Ecgonins 78

Morawski, Th. und **Stingl, J.**, Über die Natur der Zuckerarten der Sojabohne 82

— — Über das Fett der Sojabohne 85

Sieber, N. und **Smirnow, A.**, Über das Verhalten der drei isomeren Nitrobenzaldehyde im Thierkörper 88

Brücke, E., Ist im Harn des Menschen freie Säure enthalten? . . . 95

Schramm, J., Über den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen 101

Peters, K., Über Leinölsäure 106

Raupenstrauch, G. A., Über Condensation des Normalbutyraldehydes 108

Weidel, H., Studien über Reactionen des Chinolins. (I. Abhandlung.) 120

Hazura, K., Untersuchungen über die Hanfölsäure. (II. Abhandlung.) 147

Hazura, K. und **Friedreich, A.**, Über trocknende Ölsäuren. (III. Abhandlung.) 156

Lebensbaum, M., Über die Menge des bei der Spaltung des Hämoglobins in Eiweiss und Hämatin aufgenommenen Sauerstoffs. (Mit 1 Holzschnitt.) 165

Berlinerblau, J., Indol aus Dichloräther und Anilin. 180

Berlinerblau, J. und **Polikiev, H.**, Über die bei der Indolbildung aus Bichloräther und aromatischen Aminen entstehenden Zwischenproducte 187

Seite

Miesler, J., Die elektromotorischen Verdünnungsconstanten von Silber- und Kupfersalzen 193
Weidel, H. und **Wilhelm, J.**, Zur Kenntniss der Oxydationsproducte des Pyα-Pyα-Dichinolyls 197
Horbaczewski, J., Über eine neue Synthese und die Constitution der Harnsäure 201
Benedikt, R. und **Ulzer, F.**, Zur Kenntniss der Türkischrothöle . . 208
Karcz, M., Über Glyoxal-Önanthylin und dessen Abkömmlinge . . . 218
Bandrowski, F. X., Über das Vorkommen alkaloidartiger Basen im galizischen Roherdöle 224
Herzig, J., Notiz über Isodulcit 227
Boltzmann, L., Über einen von Prof. Pebal vermutheten thermochemischen Satz, betreffend nicht umkehrbare elektrolytische Processe 230
Molisch, H., Über einige Beziehungen zwischen anorganischen Stickstoffsalzen und der Pflanze 237
Hazura, K., Über trocknende Ölsäuren. (IV. Abhandlung.) 260
Fossek, W., Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft in Schulzimmern. (Mit 1 Tafel.) 271
Zehenter, J., Über Bromderivate des Resorcins 293
Schramm, J. und **Zakrzewski, J.**, Spectraluntersuchungen über die Energie der Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe (Mit 1 Tafel) 299
Lippmann, E. und **Fleissner, F.**, Über die Synthese von Oxychinolincarbonsäuren (Mit 2 Holzschnitten) 311
Puschl, C., Über das Verhalten der Gase zu den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac 327
— Über den höchsten Siedepunkt der Flüssigkeiten 338
Goldschmiedt, G., Über ein neues Dimethoxylchinolin 342
Bondzyński, St., Über Sulfhydrylzimmtsäure und einige ihrer Derivate 349
Miesler, J., Über elektromotorische Verdünnungsconstanten (II. Mittheilung) 365
Moser, J., Notiz über Verstärkung photoelektrischer Ströme durch optische Sensibilisirung 373
Puschl, C., Über das Verhalten des Wasserstoffs zum Mariotte'schen Gesetze 374
Smolka, A., Über das Allylbiguanid und einige seiner Derivate . . . 379
— Über einige Salze der Pikraminsäure. 391
Morawski, Th. und **Klaudy, J.**, Über Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Citraconanils 399
Andreasch, R., Zur Kenntniss der Thiohydantoïne. (II. Abhandlung.) 407
Ehrlich, E., Über Resazoïn und Resorufin 425
Meyer, H., Über einige Derivate der Dimethyl-α-Resorcylsäure . . . 429
Lippmann, E., Über Oxychinolinkohlensäureäthyläther 439

Sach-Register.

A.

Absorptionsspectrum: Über das Absorptionsspectrum des flüssigen Sauerstoffes und der verflüssigten Luft (s. Sauerstoff). K. Olszewski. 73—77.

Acetaldehyd, s. Aldehyd.

Acetyl-*o*-amidobenzylidenrhodaninsäure: Darst. Eig. Zus. Const. Stanislaus Bondzyński. 362—363.

Acetyldinitrobenzidin: Darst. Eig. Ernst v. Bandrowski. 472—474.

Acetyllinusinsäure, s. Linusinsäure.

Acetylsativinsäure, s. Sativinsäure.

Acetylverbindungen: Über die Untersuchung derselben und eine neue Methode zur Analyse der Fette. Beschreibung der nöthigen Reagentien und Apparate, sowie der Ausführung der Versuche. Bestimmung der Verseifungszahl, Acetylzahl, Säurezahl, Nachweis, dass durch Best. der Verseifungszahl der Essigsäureester sich das Moleculargewicht höherer Fettalkohole sicher und einfach bestimmen lässt. Beispiele: Cetylalkohol, Cholesterin. Anwendung der Methode zur Untersuchung von Oxysäuren, indem die Säurezahl und die Verseifungszahl der acetylirten Säure bestimmt wird, wodurch sich die Acetylzahl, resp. die Anzahl der Hydroxylgruppen der nicht acetylirten Säure ergibt. Beispiel: Dioxystearinsäure. Dessgleichen Brauchbarkeit des Verfahrens zur Analyse der Fette, resp. zur Ermittlung des Hydroxylgehaltes der etwa vorhandenen Oxyfettsäuren und, wenn die Natur der Oxysäure bekannt ist, zur Ermittlung des Gehaltes des Fettes an dieser Säure. Dabei kann ermittelt werden, ob ein Fett überhaupt Oxysäuren enthält, Fette von bekannten Oxyfettsäuregehalten können identificirt und manchesmal Verfälschungen nachgewiesen werden. Beschreibung der Ausführung solcher Versuche. Beispiele und tabellarische Zusammenstellung der untersuchten Öle: Arachis-, Cotton-, Croton-, Hanf-, Lein-, Mandel-, Mohn-, Nuss-, Oliven-, Pfirsichkern-, Ricinus-, Rüb-, Sesam-Öl. R. Benedict u. F. Ulzer. 41—48.

Acrylsäure, s. Tribromacrylsäure.

Acrylsäurediureïd, s. Harnsäure.

Adipinsäure: Bildg. bei der Oxydation der Palmitinsäure. Max Gröger. 490—493.

Äthylbenzol: Einwirkg. v. Chlor auf dasselbe. Historisches. Nachweis, dass unter Einfluss des Sonnenlichtes Chlor sehr energisch auf Äthylbenzol wirkt, dabei entsteht ausschliesslich α-Chloräthylbenzol. Bei der Einwirkg. v. Chlor auf Äthylbenzol bei der Siedetemperatur des letzteren bildet sich, allerdings neben anderen nicht isolirbaren Producten, ebenfalls α-Chloräthylbenzol. (S. dieses). Julian Schramm. 101—103, 104—105.

Äthylbenzol: Einfluss der einzelnen Spectralfarben auf die Bromirung desselben. Julian Schramm u. Ignaz Zakrzewski. 302—309.

Äthyl-*n*-butylacetaldehyd: Bildg. bei der Reduction des α-Äthyl-β-propylacroleïns mittelst Eisenfeile und Essigsäure (neben Äthyl-*n*-butyläthol u. α-Äthyl-β-propylallylalkohol). Trennung, Reinigung, Eig., liefert b. d. Oxydation Äthylbutylketon und eine Säure $C_8H_{16}O_2$. G. A. Raupenstrauch. 114—117, 119.

Äthyl-*n*-butyläthol, Bildg. b. d. Reduction des α-Äthyl-β-propylacroleïns mittelst Eisenfeile u. Essigsäure (neben α-Äthyl-β-propylallylalkohol u. Äthyl-*n*-butylacetaldehyd). Trennung. Überführung in Essigester G. A. Raupenstrauch. 114, 117—119.

Äthylbutylketon (?): Bildg. b. d. Oxydation des Äthyl-*n*-butylacetaldehyds (neben geringen Mengen einer Säure $C_8H_{16}O_2$). Darst. Eig. G. A. Raupenstrauch. 115, 116—117.

Äthylen: Explosion desselben mit flüssigem Ozon. Erstarrung desselben. Schmelzp. K. Olszewski. 71—72.

Äthyl-Glyoxalönanthylin, s. Oxaläthylönanthylin.

Äthylmethylessigsäure, s. Methyläthylessigsäure.

α-Äthyl-β-propylacroleïn: Bildg. b. d. Condensation des Normalbutyraldehyds mittelst Natriumacetat oder Natronlauge. Trennung, Reinigung. Eig. Zus. Addition von 1 Mol. Brom. Reduction mittelst Eisenfeile u. Essigsäure. Bildg. des gesättigten Aldehyds $C_8H_{16}O$, Äthyl-*n*-butylacetaldehyd, des gesättigten Alkohols $C_8H_{18}O$ Äthyl-*n*-butyläthol u. des ungesättigten Alkohols $C_8H_{16}O$ α-Äthyl-β-propylallylalkohol. G. A. Raupenstrauch. 109—119.

α-Äthyl-β-propylallylalkohol. Bildg. b. d. Reduction des α-Äthyl-β-propylacroleins mittelst Eisenfeile u. Essigsäure (neben Äthyl-*n*-butyläthol u. Äthyl-*n*-Butylacetaldehyd). Trennung. Ueberführung in Essigester. G. A. Raupenstrauch. 114, 117—119.

Äthyltrihydro-*o*-oxychinolinbenzcarbonsäure. Darst. Eig. Zus. Krystallform (Hockauf). Jodhydrat. E. Lippmann u. F. Fleissner. 320 bis 322.

Aldehyd: Entstehung aus Isodulcit. J. Herzig. 228—229.

— Verhalten zu Thiohydantoin. Rudolf Andreasch. 422.

— **$C_8H_{14}O$,** s. α-Äthyl-β-propylacroleïn.

— **$C_8H_{16}O$,** s. Äthyl-*n*-butylacetaldehyd.

Aldehydammoniak. Einwirkg. v. Sulfoharnstoff. Bildung einer Verbindung $C_5H_{11}N_3S$, die analog der Substanz ist, welche aus Chloral u. Rhodan-

Sach-Register.

A.

Absorptionsspectrum: Über das Absorptionsspectrum des flüssigen Sauerstoffes und der verflüssigten Luft (s. Sauerstoff). K. Olszewski. 73—77.

Acetaldehyd, s. Aldehyd.

Acetyl-*o*-amidobenzylidenrhodaninsäure: Darst. Eig. Zus. Const. Stanislaus Bondzyński. 362—363.

Acetyldinitrobenzidin: Darst. Eig. Ernst v. Bandrowski. 472—474.

Acetyllinusinsäure, s. Linusinsäure.

Acetylsativinsäure, s. Sativinsäure.

Acetylverbindungen: Über die Untersuchung derselben und eine neue Methode zur Analyse der Fette. Beschreibung der nöthigen Reagentien und Apparate, sowie der Ausführung der Versuche. Bestimmung der Verseifungszahl, Acetylzahl, Säurezahl, Nachweis, dass durch Best. der Verseifungszahl der Essigsäureester sich das Moleculargewicht höherer Fettalkohole sicher und einfach bestimmen lässt. Beispiele: Cetylalkohol, Cholesterin. Anwendung der Methode zur Untersuchung von Oxysäuren, indem die Säurezahl und die Verseifungszahl der acetylirten Säure bestimmt wird, wodurch sich die Acetylzahl, resp. die Anzahl der Hydroxylgruppen der nicht acetylirten Säure ergibt. Beispiel: Dioxystearinsäure. Dessgleichen Brauchbarkeit des Verfahrens zur Analyse der Fette, resp. zur Ermittlung des Hydroxylgehaltes der etwa vorhandenen Oxyfettsäuren und, wenn die Natur der Oxysäure bekannt ist, zur Ermittlung des Gehaltes des Fettes an dieser Säure. Dabei kann ermittelt werden, ob ein Fett überhaupt Oxysäuren enthält, Fette von bekannten Oxyfettsäuregehalten können identificirt und manchesmal Verfälschungen nachgewiesen werden. Beschreibung der Ausführung solcher Versuche. Beispiele und tabellarische Zusammenstellung der untersuchten Öle: Arachis-, Cotton-, Croton-, Hanf-, Lein-, Mandel-, Mohn-, Nuss-, Oliven-, Pfirsichkern-, Ricinus-, Rüb-, Sesam-Öl. R. Benedict u. F. Ulzer. 41—48.

Acrylsäure, s. Tribromacrylsäure.

Acrylsäurediureïd, s. Harnsäure.

Adipinsäure: Bildg. bei der Oxydation der Palmitinsäure. Max Gröger. 490—493.

Äthylbenzol: Einwirkg. v. Chlor auf dasselbe. Historisches. Nachweis, dass unter Einfluss des Sonnenlichtes Chlor sehr energisch auf Äthylbenzol wirkt, dabei entsteht ausschliesslich α-Chloräthylbenzol. Bei der Einwirkg. v. Chlor auf Äthylbenzol bei der Siedetemperatur des letzteren bildet sich, allerdings neben anderen nicht isolirbaren Producten, ebenfalls α-Chloräthylbenzol. (S. dieses). Julian Schramm. 101—103, 104—105.

Äthylbenzol: Einfluss der einzelnen Spectralfarben auf die Bromirung desselben. Julian Schramm u. Ignaz Zakrzewski. 302—309.

Äthyl-*n*-butylacetaldehyd: Bildg. bei der Reduction des α-Äthyl-β-propylacroleïns mittelst Eisenfeile und Essigsäure (neben Äthyl-*n*-butyläthol u. α-Äthyl-β-propylallylalkohol). Trennung, Reinigung, Eig., liefert b. d. Oxydation Äthylbutylketon und eine Säure $C_8H_{16}O_2$. G. A. Raupenstrauch. 114—117, 119.

Äthyl-*n*-butyläthol, Bildg. b. d. Reduction des α-Äthyl-β-propylacroleïns mittelst Eisenfeile u. Essigsäure (neben α-Äthyl-β-propylallylalkohol u. Äthyl-*n*-butylacetaldehyd). Trennung. Überführung in Essigester G. A. Raupenstrauch. 114, 117—119.

Äthylbutylketon (?): Bildg. b. d. Oxydation des Äthyl-*n*-butylacetaldehyds (neben geringen Mengen einer Säure $C_8H_{16}O_2$). Darst. Eig. G. A. Raupenstrauch. 115, 116—117.

Äthylen: Explosion desselben mit flüssigem Ozon. Erstarrung desselben. Schmelzp. K. Olszewski. 71—72.

Äthyl-Glyoxalönanthylin, s. Oxaläthylönanthylin.

Äthylmethylessigsäure, s. Methyläthylessigsäure.

α-Äthyl-β-propylacroleïn: Bildg. b. d. Condensation des Normalbutyraldehyds mittelst Natriumacetat oder Natronlauge. Trennung, Reinigung. Eig. Zus. Addition von 1 Mol. Brom. Reduction mittelst Eisenfeile u. Essigsäure. Bildg. des gesättigten Aldehyds $C_8H_{16}O$, Äthyl-*n*-butylacetaldehyd, des gesättigten Alkohols $C_8H_{18}O$ Äthyl-*n*-butyläthol u. des ungesättigten Alkohols $C_8H_{16}O$ α-Äthyl-β-propylallylalkohol. G. A. Raupenstrauch. 109—119.

α-Äthyl-β-propylallylalkohol. Bildg. b. d. Reduction des α-Äthyl-β-propylacroleins mittelst Eisenfeile u. Essigsäure (neben Äthyl-*n*-butyläthol u. Äthyl-*n*-Butylacetaldehyd). Trennung. Ueberführung in Essigester. G. A. Raupenstrauch. 114, 117—119.

Äthyltrihydro-*o*-oxychinolinbenzcarbonsäure. Darst. Eig. Zus. Krystallform (Hockauf). Jodhydrat. E. Lippmann u. F. Fleissner. 320 bis 322.

Aldehyd: Entstehung aus Isodulcit. J. Herzig. 228—229.

— Verhalten zu Thiohydantoin. Rudolf Andreasch. 422.

— **$C_8H_{14}O$,** s. α-Äthyl-β-propylacroleïn.

— **$C_8H_{16}O$,** s. Äthyl-*n*-butylacetaldehyd.

Aldehydammoniak. Einwirkg. v. Sulfoharnstoff. Bildung einer Verbindung $C_5H_{11}N_3S$, die analog der Substanz ist, welche aus Chloral u. Rhodan-

ammonium entsteht. Constitution. Theoretisches. Leon Brodsky. 37—40.

Aldehyde: Über die Einwirkung derselben auf Rhodanammonium. Historisches, bes. über d. Einwirkg. von Rhodanammonium auf Chloral. Einwirkg. v. Rhodanammonium auf Benzaldehyd. Bildg. v. Benzylidenthiobiuret. Darst. Eig. Zus. Silber-, Kupfer-, Bleisalz. Diacetylverbindung. Zersetzung d. Biurets durch Barythydrat, Bildg. v. Benzaldehyd, Rhodanwasserstoff u. Thioharnstoff (aus letzterem entstehen secundär H_2S, CO_2 u. NH_3). Zersetzungsgleichung. Theoretisches über die Constitution des Benzylidenthiobiurets u. der Sulfoharnstoffe überhaupt. Einwirkg. v. Rhodanammonium auf Zimmtaldehyd. Bildung von stickstofffreien Körpern, die nicht näher charakterisirt wurden. Einwirkg. v. Rhodanammonium auf Valeraldehyd u. Önanthol. Bildung von zähen, nicht rein isolirbaren Producten. — Auseinandersetzung, dass Rhodanammonium anders auf Benzaldehyd wirke, als auf Chloral, wofür schon die verschiedenen empirischen Bildungsgleichungen in beiden Fällen sprechen. Dagegen lässt sich für das Product aus Chloral $C_5H_5Cl_6N_3S$ eine Analogie finden in dem Körper, der bei der Einwirkg. von Sulfoharnstoff auf Aldehydammoniak entsteht u. der nach $C_5H_{11}N_3S$ zusammengesetzt ist. Beide Körper geben nämlich bei der Zersetzung Sulfoharnstoff, daher auch die aus Chloral entstehende Verbindung als ein Derivat des Sulfoharnstoffs angesehen werden muss. Erwägungen, wie leicht die Gruppe $=C=S$ in $\equiv C-SH$ übergeht u. der Schwefel im Sulfoharnstoff überhaupt loser gebunden erscheint als der Sauerstoff im gewöhnlichen Harnstoff. Theoretisches. Leon Brodsky. 27—40.

Alkaloide: Über das Vorkommen alkaloidartiger Basen im galizischen Roherdöle (s. Roherdöl). Franz X. Bandrowski. 224—226.

Alkohol gesättigter, $C_8H_{18}O$, s. Äthyl-*n*-butyläthol.

— **ungesättigter, $C_8H_{16}O$,** s. α-Äthyl-β-propylallylalkohol.

Allophansäureester: Überführung in Methylharnsäure. J. Horbaczewski. 588—589.

Allylalkohol: Über die Einwirkung von Brom auf denselben. Einleitg. Bei trockener Bromirung entsteht nur Dibromhydrin, bei Gegenwart von Wasser ausserdem Monobromhydrin und BrH. BrH-Abspaltung aus Mono- und Dibromhydrin. Isidor Fink. 561—562.

Allylamin: Überführung in Allylbiguanidkupfersulfat. Alois Smolka. 379—381.

Allylbiguanid: Über dasselbe und einige seiner Derivate. Einleitg. Darst. des Allylbiguanidkupfersulfats aus Dicyandiamid, $CuSO_4$ und Allylamin, Zus. Eig., Überführung in das Chlorhydrat, Nitrat und das freie Allylbiguanidkupfer (Eig. Zus. dieser Verbindungen). Darst. des neutralen Allylbiguanidsulfats aus dem Allylbiguanidkupfersulfat, Eig. Zus. Darst., Zus. und Eig. des sauren Sulfats, des neutralen und sauren Chlorhydrats des Allylbiguanids. Darst. und Eig. des freien Allylbiguanids. Alois Smolka. 379—390.

Allylbiguanidkupfer, s. Allylbiguanid.

Aluminiumkaliumsulfat, s. Kaliumaluminiumsulfat.

Ameisensäure, Bildung neben Kohlensäure u. Oxalsäure b. d. Oxydation des Traubenzuckers mittelst Kaliumpermanganat. Alois Smolka. 10—26.

Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure: Löslichkeitsbestimmung der Kalk- u. Barytsalze derselben (s. Kalksalze). E. v. Krasnicki. 595—606.

Amidinthiozimmtsäure, s. Imidocarbaminthiozimmtsäure.

***o*-Amidoazobenzol**: Entstehung in geringer Menge bei Reduction des *o*-Nitroazobenzols mit alkoholischem Kali. Darst. aus *o*-Nitroazobenzol mit NH_4SH, Eig., Salze (HNO_3, HCl, Oxalat, Acetat), Ag-Verbindung, Überführung in Azofarbstoffe. J. V. Janovsky. 57, 61—62.

***o*-Amidobenzylidenrhodaninsäure**: Darst. Eig. Zus., Acetylproducte, Verseifung, Diazotirung. Stanislaus Bondzyński. 361—364.

Amidobromazobenzol, s. Bromnitroazobenzol.

β-Amidochinolin: Eig. Überführung in ana-Chinolincarbonsäure durch das Diazochlorid und β-Cyanchinolin. Const. als ana-Amidochinolin. Überführung in das bei 32° schmelzende Chlorchinolin aus *m*-Chloranilin. Julian Freydl. 580—583.

Amidodimethyl-α-Resorcylsäure: Darst. Eig. Zus. Chlorhydrat, Zinndoppelsalz, Salze (Cu, Ag), Nichtüberführbarkeit in ein Chinolinderivat, Const. Heinrich Meyer. 432—435.

***p*-Amido-α-Phenylchinolin**, Bildung b. d. Einwirkg. v. Sauerstoff u. platinirt. Asbest auf ein Gemisch v. Chinolin u. Anilin bei 180° (neben Pyα-B_4-Dichinolyl), Trennung, Reinigung. Eig. Zus. Acetylproduct. Einwirkg. von Kaliumnitrit, Bildg. von etwas Dioxyphenylchinolin, vornehmlich (90 Proc.) von *p*-Oxy-α-Phenylchinolin u. v. geringen Mengen eines Mononitroproductes des letzteren. H. Weidel. 123—139.

Amidopyren: Überführung in Pyrenolin. Rudolf Jahoda. 443.

***o*-Amidosulfhydrylzimmtsäure**: Darst. Eig. Zus. Stanislaus Bondzyński 360—361, 363.

Amidoveratrumsäure: Darst. ihres Zinndoppelsalzes aus Nitroveratrumsäure, Überführung in ein Dimethoxylchinolin. Guido Goldschmiedt. 343.

Amine, aromatische, u. Bichloräther, über die bei der Indolbildung aus denselben entstehenden Zwischenproducte (s. Indolbildung). J. Berlinerblau u. H. Polikiev. 187—191.

Amylum, s. Stärke.

Anaamidochinolin, s. β-Amidochinolin.

Anachinolincarbonsäure: Darst. aus β-Cyanchinolin. Julian Freydl. 582.

Anachlorchinolin, s. *m*-Chlorchinoline.

Anacyanchinolin, s. β-Cyanchinolin.

Ananitrochinolin, s. β-Nitrochinolin.

Anaoxychinolin, s. β-Oxychinolin.

Sach-Register.

A.

Absorptionsspectrum: Über das Absorptionsspectrum des flüssigen Sauerstoffes und der verflüssigten Luft (s. Sauerstoff). K. Olszewski. 73—77.

Acetaldehyd, s. Aldehyd.

Acetyl-*o*-amidobenzylidenrhodaninsäure: Darst. Eig. Zus. Const. Stanislaus Bondzyński. 362—363.

Acetyldinitrobenzidin: Darst. Eig. Ernst v. Bandrowski. 472—474.

Acetyllinusinsäure, s. Linusinsäure.

Acetylsativinsäure, s. Sativinsäure.

Acetylverbindungen: Über die Untersuchung derselben und eine neue Methode zur Analyse der Fette. Beschreibung der nöthigen Reagentien und Apparate, sowie der Ausführung der Versuche. Bestimmung der Verseifungszahl, Acetylzahl, Säurezahl, Nachweis, dass durch Best. der Verseifungszahl der Essigsäureester sich das Moleculargewicht höherer Fettalkohole sicher und einfach bestimmen lässt. Beispiele: Cetylalkohol, Cholesterin. Anwendung der Methode zur Untersuchung von Oxysäuren, indem die Säurezahl und die Verseifungszahl der acetylirten Säure bestimmt wird, wodurch sich die Acetylzahl, resp. die Anzahl der Hydroxylgruppen der nicht acetylirten Säure ergibt. Beispiel: Dioxystearinsäure. Dessgleichen Brauchbarkeit des Verfahrens zur Analyse der Fette, resp. zur Ermittlung des Hydroxylgehaltes der etwa vorhandenen Oxyfettsäuren und, wenn die Natur der Oxysäure bekannt ist, zur Ermittlung des Gehaltes des Fettes an dieser Säure. Dabei kann ermittelt werden, ob ein Fett überhaupt Oxysäuren enthält, Fette von bekannten Oxyfettsäuregehalten können identificirt und manchesmal Verfälschungen nachgewiesen werden. Beschreibung der Ausführung solcher Versuche. Beispiele und tabellarische Zusammenstellung der untersuchten Öle: Arachis-, Cotton-, Croton-, Hanf-, Lein-, Mandel-, Mohn-, Nuss-, Oliven-, Pfirsichkern-, Ricinus-, Rüb-, Sesam-Öl. R. Benedict u. F. Ulzer. 41—48.

Acrylsäure, s. Tribromacrylsäure.

Acrylsäurediureïd, s. Harnsäure.

Adipinsäure: Bildg. bei der Oxydation der Palmitinsäure. Max Gröger. 490—493.

Äthylbenzol: Einwirkg. v. Chlor auf dasselbe. Historisches. Nachweis, dass unter Einfluss des Sonnenlichtes Chlor sehr energisch auf Äthylbenzol wirkt, dabei entsteht ausschliesslich α-Chloräthylbenzol. Bei der Einwirkg. v. Chlor auf Äthylbenzol bei der Siedetemperatur des letzteren bildet sich, allerdings neben anderen nicht isolirbaren Producten, ebenfalls α-Chloräthylbenzol. (S. dieses). Julian Schramm. 101—103, 104—105.

Äthylbenzol: Einfluss der einzelnen Spectralfarben auf die Bromirung desselben. Julian Schramm u. Ignaz Zakrzewski. 302—309.

Äthyl-*n*-butylacetaldehyd: Bildg. bei der Reduction des α-Äthyl-β-propylacroleïns mittelst Eisenfeile und Essigsäure (neben Äthyl-*n*-butyläthol u. α-Äthyl-β-propylallylalkohol). Trennung, Reinigung, Eig., liefert b. d. Oxydation Äthylbutylketon und eine Säure $C_8H_{16}O_2$. G. A. Raupenstrauch. 114—117, 119.

Äthyl-*n*-butyläthol, Bildg. b. d. Reduction des α-Äthyl-β-propylacroleïns mittelst Eisenfeile u. Essigsäure (neben α-Äthyl-β-propylallylalkohol u. Äthyl-*n*-butylacetaldehyd). Trennung. Überführung in Essigester G. A. Raupenstrauch. 114, 117—119.

Äthylbutylketon (?): Bildg. b. d. Oxydation des Äthyl-*n*-butylacetaldehyds (neben geringen Mengen einer Säure $C_8H_{16}O_2$). Darst. Eig. G. A. Raupenstrauch. 115, 116—117.

Äthylen: Explosion desselben mit flüssigem Ozon. Erstarrung desselben. Schmelzp. K. Olszewski. 71—72.

Äthyl-Glyoxalönanthylin, s. Oxaläthylönanthylin.

Äthylmethylessigsäure, s. Methyläthylessigsäure.

α-Äthyl-β-propylacroleïn: Bildg. b. d. Condensation des Normalbutyraldehyds mittelst Natriumacetat oder Natronlauge. Trennung, Reinigung. Eig. Zus. Addition von 1 Mol. Brom. Reduction mittelst Eisenfeile u. Essigsäure. Bildg. des gesättigten Aldehyds $C_8H_{16}O$, Äthyl-*n*-butylacetaldehyd, des gesättigten Alkohols $C_8H_{18}O$ Äthyl-*n*-butyläthol u. des ungesättigten Alkohols $C_8H_{16}O$ α-Äthyl-β-propylallylalkohol. G. A. Raupenstrauch. 109—119.

α-Äthyl-β-propylallylalkohol. Bildg. b. d. Reduction des α-Äthyl-β-propylacroleins mittelst Eisenfeile u. Essigsäure (neben Äthyl-*n*-butyläthol u. Äthyl-*n*-Butylacetaldehyd). Trennung. Ueberführung in Essigester. G. A. Raupenstrauch. 114, 117—119.

Äthyltrihydro-*o*-oxychinolinbenzcarbonsäure. Darst. Eig. Zus. Krystallform (Hockauf). Jodhydrat. E. Lippmann u. F. Fleissner. 320 bis 322.

Aldehyd: Entstehung aus Isodulcit. J. Herzig. 228—229.

— Verhalten zu Thiohydantoin. Rudolf Andreasch. 422.

— **$C_8H_{14}O$,** s. α-Äthyl-β-propylacroleïn.

— **$C_8H_{16}O$,** s. Äthyl-*n*-butylacetaldehyd.

Aldehydammoniak. Einwirkg. v. Sulfoharnstoff. Bildung einer Verbindung $C_5H_{11}N_3S$, die analog der Substanz ist, welche aus Chloral u. Rhodan-

ammonium entsteht. Constitution. Theoretisches. Leon Brodsky. 37—40.

Aldehyde: Über die Einwirkung derselben auf Rhodanammonium. Historisches, bes. über d. Einwirkg. von Rhodanammonium auf Chloral. Einwirkg. v. Rhodanammonium auf Benzaldehyd. Bildg. v. Benzylidenthiobiuret. Darst. Eig. Zus. Silber-, Kupfer-, Bleisalz. Diacetylverbindung. Zersetzung d. Biurets durch Barythydrat, Bildg. v. Benzaldehyd, Rhodanwasserstoff u. Thioharnstoff (aus letzterem entstehen secundär H_2S, CO_2 u. NH_3). Zersetzungsgleichung. Theoretisches über die Constitution des Benzylidenthiobiurets u. der Sulfoharnstoffe überhaupt. Einwirkg. v. Rhodanammonium auf Zimmtaldehyd. Bildung von stickstofffreien Körpern, die nicht näher charakterisirt wurden. Einwirkg. v. Rhodanammonium auf Valeraldehyd u. Önanthol. Bildung von zähen, nicht rein isolirbaren Producten. — Auseinandersetzung, dass Rhodanammonium anders auf Benzaldehyd wirke, als auf Chloral, wofür schon die verschiedenen empirischen Bildungsgleichungen in beiden Fällen sprechen. Dagegen lässt sich für das Product aus Chloral $C_5H_5Cl_6N_3S$ eine Analogie finden in dem Körper, der bei der Einwirkg. von Sulfoharnstoff auf Aldehydammoniak entsteht u. der nach $C_5H_{11}N_3S$ zusammengesetzt ist. Beide Körper geben nämlich bei der Zersetzung Sulfoharnstoff, daher auch die aus Chloral entstehende Verbindung als ein Derivat des Sulfoharnstoffs angesehen werden muss. Erwägungen, wie leicht die Gruppe $=C=S$ in $\equiv C-SH$ übergeht u. der Schwefel im Sulfoharnstoff überhaupt loser gebunden erscheint als der Sauerstoff im gewöhnlichen Harnstoff. Theoretisches. Leon Brodsky. 27—40.

Alkaloide: Über das Vorkommen alkaloidartiger Basen im galizischen Roherdöle (s. Roherdöl). Franz X. Bandrowski. 224—226.

Alkohol gesättigter, $C_8H_{18}O$, s. Äthyl-*n*-butyläthol.

— **ungesättigter, $C_8H_{16}O$,** s. α-Äthyl-β-propylallylalkohol.

Allophansäureester: Überführung in Methylharnsäure. J. Horbaczewski. 588—589.

Allylalkohol: Über die Einwirkung von Brom auf denselben. Einleitg. Bei trockener Bromirung entsteht nur Dibromhydrin, bei Gegenwart von Wasser ausserdem Monobromhydrin und BrH. BrH-Abspaltung aus Mono- und Dibromhydrin. Isidor Fink. 561—562.

Allylamin: Überführung in Allylbiguanidkupfersulfat. Alois Smolka. 379—381.

Allylbiguanid: Über dasselbe und einige seiner Derivate. Einleitg. Darst. des Allylbiguanidkupfersulfats aus Dicyandiamid, $CuSO_4$ und Allylamin, Zus. Eig., Überführung in das Chlorhydrat, Nitrat und das freie Allylbiguanidkupfer (Eig. Zus. dieser Verbindungen). Darst. des neutralen Allylbiguanidsulfats aus dem Allylbiguanidkupfersulfat, Eig. Zus. Darst., Zus. und Eig. des sauren Sulfats, des neutralen und sauren Chlorhydrats des Allylbiguanids. Darst. und Eig. des freien Allylbiguanids. Alois Smolka. 379—390.

Allylbiguanidkupfer, s. Allylbiguanid.

Aluminiumkaliumsulfat, s. Kaliumaluminiumsulfat.

Ameisensäure, Bildung neben Kohlensäure u. Oxalsäure b. d. Oxydation des Traubenzuckers mittelst Kaliumpermanganat. Alois Smolka. 10—26.

Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure: Löslichkeitsbestimmung der Kalk- u. Barytsalze derselben (s. Kalksalze). E. v. Krasnicki. 595—606.

Amidinthiozimmtsäure, s. Imidocarbaminthiozimmtsäure.

***o*-Amidoazobenzol**: Entstehung in geringer Menge bei Reduction des *o*-Nitroazobenzols mit alkoholischem Kali. Darst. aus *o*-Nitroazobenzol mit NH_4SH, Eig., Salze (HNO_3, HCl, Oxalat, Acetat), Ag-Verbindung, Überführung in Azofarbstoffe. J. V. Janovsky. 57, 61—62.

***o*-Amidobenzylidenrhodaninsäure**: Darst. Eig. Zus., Acetylproducte, Verseifung, Diazotirung. Stanislaus Bondzyński. 361—364.

Amidobromazobenzol, s. Bromnitroazobenzol.

β-Amidochinolin: Eig. Überführung in ana-Chinolincarbonsäure durch das Diazochlorid und β-Cyanchinolin. Const. als ana-Amidochinolin. Überführung in das bei 32° schmelzende Chlorchinolin aus *m*-Chloranilin. Julian Freydl. 580—583.

Amidodimethyl-α-Resorcylsäure: Darst. Eig. Zus. Chlorhydrat, Zinndoppelsalz, Salze (Cu, Ag), Nichtüberführbarkeit in ein Chinolinderivat, Const. Heinrich Meyer. 432—435.

***p*-Amido-α-Phenylchinolin**, Bildung b. d. Einwirkg. v. Sauerstoff u. platinirt. Asbest auf ein Gemisch v. Chinolin u. Anilin bei 180° (neben Pyα-B_4-Dichinolyl), Trennung, Reinigung. Eig. Zus. Acetylproduct. Einwirkg. von Kaliumnitrit, Bildg. von etwas Dioxyphenylchinolin, vornehmlich (90 Proc.) von *p*-Oxy-α-Phenylchinolin u. v. geringen Mengen eines Mononitroproductes des letzteren. H. Weidel. 123—139.

Amidopyren: Überführung in Pyrenolin. Rudolf Jahoda. 443.

***o*-Amidosulfhydrylzimmtsäure**: Darst. Eig. Zus. Stanislaus Bondzyński 360—361, 363.

Amidoveratrumsäure: Darst. ihres Zinndoppelsalzes aus Nitroveratrumsäure, Überführung in ein Dimethoxylchinolin. Guido Goldschmiedt. 343.

Amine, aromatische, u. Bichloräther, über die bei der Indolbildung aus denselben entstehenden Zwischenproducte (s. Indolbildung). J. Berlinerblau u. H. Polikiev. 187—191.

Amylum, s. Stärke.

Anaamidochinolin, s. β-Amidochinolin.

Anachinolincarbonsäure: Darst. aus β-Cyanchinolin. Julian Freydl. 582.

Anachlorchinolin, s. *m*-Chlorchinoline.

Anacyanchinolin, s. β-Cyanchinolin.

Ananitrochinolin, s. β-Nitrochinolin.

Anaoxychinolin, s. β-Oxychinolin.

Anilidoäthylidenanilid, Bildg. b. d. Einwirkg. v. 1 Mol. Monochloräthylidenanilid auf 2 Mol. Anilin in d. Wärme, od. aus 1 Thl. Bichloräther u. 4 Thln. Anilin in d. Wärme. Darst. Eig. Zus. Indol wird daraus erhalten durch Erhitzen in d. Retorte u. nachherige Destillation des Rückstandes mit überhitztem Wasserdampf. J. Berlinerblau u. H. Polikiev. 189—190.

Anilin und Dichloräther, Indol daraus (s. Indol). J. Berlinerblau. 180—186.

Anthranilsäure: Beim Zusammenschmelzen derselben mit Chinaldinsäure entsteht Kyklothraustinsäure; schlechte Ausbeute wegen CO_2-Abspaltung aus beiden Componenten. H. Weidel u. J. Wilhelm. 198—200.

Arachisöl, Fettsäure daraus (s. Fettsäure).

Arsensäure, über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf dieselbe. Historisches. Eigene Versuche. Darst. u. Reinigung der Versuchsobjecte. 1. Einwirkg. von H_2S auf saure Lösungen arsensaurer Salze u. zw. in der Wärme u. Kälte. In jedem Falle bildet sich nur Arsenpentasulfid. 2. Einwirkg. von H_2S auf Lösungen reiner Arsensäure. Nachweis, dass hiebei neben vorwiegend Pentasulfid auch etwas Trisulfid entsteht. Bemerkungen über die Wirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Gemenge von Arsensulfiden mit durch Zersetzung des H_2S entstandenem Schwefel. 3. Einwirkg. v. H_2S auf Arsensäure bei Gegenwart von Salzen. Nachweis, dass hiebei, bes. in der Wärme viel mehr Arsen in Trisulfid verwandelt wird als im vorigen Falle. 4. Einwirkg. v. H_2S auf Arsensäure in salzsaurer Lösung. Es bildet sich, wenn Salzsäure in hinreichenden Mengen vorhanden, auch nach Zusatz von Ammoniumnitrat, reines Pentasulfid. Nur wenn bei Gegenwart v. Ammoniumnitrat bloss eine kleine Menge Salzsäure vorhanden ist, entsteht auch etwas Trisulfid. Alle diese Versuche wurden so ausgeführt, dass die Zahl der die Flüssigkeit durchstreichenden Gasblasen circa 300 in der Minute betrug. Lässt man aber auf arsensaures Salz in stark salzsaurer Lösung H_2S so einwirken, dass etwa nur 20—25 Gasblasen in der Minute durch die Flüssigkeit streichen, so bildet sich nicht, wie bei der 1. Versuchsreihe reines Pentasulfid, sondern beim Erwärmen auf 70° auch erhebliche Mengen v. Trisulfid. Folgerungen. Zusammenfassung. Kritik älterer Angaben. Schlussbemerkungen. B. Brauner u. F. Tomiček. 607—625.

Atmosphäre: Einfluss des Meerwassers auf den Kohlensäuregehalt derselben (s. auch Kohlensäure). Wilhelm Fossek. 288. (Anm.).

Atome: Begriff und Eigenschaften derselben. Anton Grünwald. 654—655.

Ausdehnungscoëfficient der Gase: Zusammenhang mit der Zusammendrückbarkeit, Veränderlichkeit mit dem Druck. C. Puschl. 327—334.

— der Gase: Theoretisches. C. Puschl. 374—376.

Azelaïnsäure: Bildg. b. d. Oxydation v. Leinölsäure in ganz concentrirter alkalischer Lösung mit feingepulvertem Kaliumpermanganat. K. Hazura u. A. Friedreich. 161—162.

Azelaïnsäure: Bildg. bei der Oxydation von Sativinsäure und Linolsäure. K. Hazura. 261—262, 265.

Azobenzol: Bromirung desselben in Eisessiglösung. Bei der Nitrirung entsteht neben Nitroazobenzol ein Nitroazoxybenzol (?). J. V. Janovsky. 50—51, 62—63.

Azophenylene: Darstellungsmethoden. Ernst v. Bandrowski. 475, 477 bis 479, 483.

Azoresorcin, s. Resazoin.

Azoresorufin, s. Resazoin.

Azoverbindungen, Beiträge zur Kenntniss derselben. Bildung von *m*-, *p*- und wenig *o*-Bromazobenzol, dann von *o*-Dibromazobenzol bei der Einwirkung von Brom auf Azobenzol in Eisessig. Nachweis der Stellung der Bromatome durch Überführung in die entsprechenden Bromaniline. Eig. des *p*-Bromazobenzols, Überführung in *p*-Bromnitroazobenzol und *p*-Bromdinitroazobenzol (Const. Reduction zu Bromchrysoidin?), dann in *p*-Bromazobenzol-*p*-sulfosäure. Eig. des *m*-Bromazobenzols, Überführung in Mononitro-*m*-bromazobenzol und *m*-Bromazobenzolsulfosäure (Eig. Alkalisalze). Schwierigkeit der Bromirung von Nitroazobenzolen. *o*-Nitroazobenzol gibt bei der Bromirung Bromnitroazobenzol, bei der Reduction mit alkoholischem Kali neben wenig *o*-Amidoazobenzol einen Körper $C_{24}H_{18}N_6O$ (Eig. Zus. Const., vielleicht Hexaazooxybenzol). Sulfurirung der Nitroderivate des Azobenzols. *o*-Nitroazobenzolsulfosäure (Eig. Zus., K-, Na- und Ag-Salz). Darst. des *o*-Amidoazobenzols (Eig. Salze, Ag-Verbindung). Entstehung eines Nitroazoxybenzols (?) bei der Nitrirung des Azobenzols (Eig., Brom- und Nitroderivat). J. V. Janovsky. 49—63.

B.

Baryt- und **Kalksalze** der Ameisensäure, Essigsäure u. Propionsäure, Löslichkeitsbestimmung derselben (s. Kalksalze). E. v. Krasnicki. 595—606.

Barytwasser: Herstellung für CO_2-Bestimmungen in Luft. Wilhelm Fossek. 278—280.

Baryumcarbonat: Alkalische Reaction desselben. Löslichkeit in Wasser. Wilhelm Fossek. 279—280 (Anm.).

Base aus Ecgonin: Entstehung beim Erhitzen mit conc. HCl. W. Gintl u. L. Storch. 79—80.

Basen, alkaloidartige: Über das Vorkommen derselben im galizischen Roherdöle (s. Roherdöl). Franz X. Bandrowski. 224—226.

Baumwollsamenöl, s. Cottonöl.

Benzaldehyd: Einwirkung von Rhodanammonium auf denselben. Bildg. v. Benzylidenthiobiuret (s. dieses). Leon Brodsky. 28—36.

— Condensation mit Thiohydantoin zu Imidocarbaminthiozimmtsäure, Rückbildung daraus. Rudolf Andreasch. 420—422.

Benzidin, s. Dinitrobenzidin.

Benzylidenrhodaninsäure: Darst. Nitrirung (s. auch Nitrobenzylidenrhodaninsäure). Stanislaus Bondzyński. 350, 355—356.

Benzylidenthiobiuret: Bildg. b. d. Einwirkg. v. Rhodanammonium auf Benzaldehyd. Darst. Eig. Zus. Silber-, Kupfer-, Bleisalz. Diacetylverbindung. Zersetzung durch Barythydrat, Bildg. v. Benzaldehyd, Rhodanwasserstoff u. Thioharnstoff. Zersetzungsgleichung. Constitution. Theoretisches. Leon Brodsky. 28—36.

Benzylidenthiohydantoinsäure, s. Imidocarbaminthiozimmtsäure.

Bernsteinsäure: Bildg. b. d. Oxydation d. Palmitinsäure. Max Gröger. 486—489.

Bibromcitraconanil, s. Bromcitracon-*p*-bromanil.

Bibrom-*o*-oxychinolin, s. Dibrom-*o*-oxychinolin.

Bichloräther, s. Dichloräther.

Biguanid, s. Allylbiguanid.

Biuret: Überführung in Methylharnsäure. J. Horbaczewski. 587—589.

Bleiacetat: Elektrische Leitfähigkeit desselben. Gustav Jäger. 721—724.

Bleinitrat: Elektrische Leitfähigkeit desselben. Gustav Jäger. 721—724.

Böttcher-Accumulator, s. Kräfte, elektromotorische.

Brenztraubensäure: Verhalten zu Thiohydantoin. Rudolf Andreasch. 422.

Brom: Spectraluntersuchungen über die Energie der Einwirkung desselben auf aromatische Kohlenwasserstoffe (s. Kohlenwasserstoffe, aromatische). Julian Schramm u. Ignaz Zakrzewski. 299—309.

Bromammonium: Entstehung bei der Einwirkung von Brom auf Harnstoff. Alois Smolka. 64—68.

***p*-Bromanilin:** Bildg. aus Bromcitracon-*p*-bromanil. Th. Morawski und J. Klaudy. 403—404.

***m*-Bromazobenzol:** Darst. aus Azobenzol. Überführung in *m*-Bromanilin. Eig. Nitrirung. Überführung in *m*-Bromazobenzolsulfosäure. J. V. Janovsky. 50—51, 54—55.

***o*-Bromazobenzol:** Bildg. bei der Bromirung von Azobenzol. J. V. Janovsky. 50—51.

***p*-Bromazobenzol:** Darst. aus Azobenzol. Überführung in *p*-Bromanilin. Eig. Überführung in Bromhydrazobenzol, Nitrirung. Überführung in *p*-Bromazobenzol-*p*-sulfosäure. J. V. Janovsky. 50—54.

***m*-Bromazobenzolsulfosäure:** Darst. Eig. Alkalisalze. J. V. Janovsky 54—55.

***p*-Bromazobenzol-*p*-sulfosäure:** Darst. aus *p*-Bromazobenzol. Eig. J. V. Janovsky. 53—54.

α-Brombuttersäure: Überführung in Imidocarbaminthiobuttersäureanhydrid. Rudolf Andreasch. 419—420.

Bromchrysoidin (?): Entstehung aus *p*-Bromdinitroazobenzol. J. V. Janovsky. 52—53.

Bromcitraconanil, s. Monobromcitraconanil u. Bromcitracon-*p*-bromanil.

Bromcitracon-*p*-bromanil: Bildg. bei der Einwirkg. von Brom auf Citraconanil. Eig. Zus. Zerlegung durch NH_3 in *p*-Bromanilin, BrH, eine Säure $C_7H_{10}O_4$ u. nicht untersuchte Nebenproducte. Th. Morawski u. J. Klaudy. 402—406.

***p*-Bromdiamidoazobenzol:** Entstehg. aus *p*-Bromdinitroazobenzol. Eig. Constitution. J. V. Janovsky. 52—53.

***p*-Bromdinitroazobenzol:** Entstehg. aus *p*-Bromazobenzol. Eig. Zus. Const. Reduction zu *p*-Bromdiamidobenzol. J. V. Janovsky. 52—53.

Brom-α-dioxybenzoesäure: Darst. Überführung in Monobromresorcin. Josef Zehenter. 293—294.

Bromhydrazobenzol, s. *p*-Bromazobenzol.

α-Bromisobuttersäure: Überführung in Imidocarbaminthioisobuttersäureanhydrid u. in Sulfoisobuttersäure. Rudolf Andreasch. 410, 414, 419.

Bromnitroazobenzol: Entstehg. aus *p*-Bromazobenzol. Eig. Reduction zu Amidobromazobenzol. J. V. Janovsky. 52.

***m*-Bromnitroazobenzol,** s. Mononitrometabromazobenzol.

Brom-*o*-nitroazobenzol: Bildg. aus *o*-Nitroazobenzol. Eig. J. V. Janovsky. 57.

Bromnitroazoxybenzol (?): Bildg. Schmelzp. J. V. Janovsky. 63.

Bromresorcin: Darst. aus Monobrom-α-dioxybenzoesäure. Eig. Zus. Verhalten gegen Reagentien. Josef Zehenter. 293—296.

Bunsen-Element, s. Kräfte, elektromotorische.

Buretten für CO_2-Bestimmung in Luft. Beschreibung derselben. Wilhelm Fossek. 281—284.

Buttersäure: Bildg. bei der Oxydation der Palmitinsäure. Max Gröger. 487—492.

Buttersäure, normale, s. Imidocarbaminthiobuttersäureanhydrid.

***i*-Buttersäure,** s. Isobuttersäure.

Butyraldehyd, s. Normalbutyraldehyd.

C.

Cadmiumacetat: Elektromotorische Verdünnungsconstante. Julius Miesler. 368.

Cadmiumnitrat: Resultatloser Versuch zur Best. der elektromotorischen Verdünnungsconstante. Julius Miesler. 368—369.

Cadmiumsulfat: Elektromotorische Verdünnungsconstante. Julius Miesler. 367—368.

Capronsäure: Bildg. bei der Oxydation der Palmitinsäure. Max Gröger. 490—495.

Caprylsäure: Bildg. bei der Oxydation der Palmitinsäure. Max Gröger. 490—495.

Cetraria islandica: Untersuchung der darin enthaltenen Kohlenhydrate. M. Hönig und St. Schubert. 452—465.

Cetylalkohol: Moleculargewichtsbestimmung desselben, durch Bestimmung der Verseifungszahl des Essigsäure-Esters. R. Benedikt und F. Ulzer. 43—44.

Chinaldinsäure: Bildg. b. d. Oxydation von α-Phenylchinolin u. von *p*-Oxy-α-Phenylchinolin mittelst Chromsäure. Eig. Zus. Kryst. Best. d. salzsauren Platindoppelverbindung. H. Weidel 129, 132—133.

— salzsaure Platindoppelverbindung. Kryst. Best. A. Brezina. 133.

— Beim Zusammenschmelzen derselben mit Anthranilsäure entsteht Kyklothraustinsäure; schlechte Ausbeute wegen CO_2-Abspaltung aus beiden Componenten. H. Weidel u. J. Wilhelm. 198—200.

Chinolin: Studien über Reactionen desselben. Vorbemerkungen über den Einfluss des Sauerstoffs auf Condensation v. Pyridin u. Chinolin, resp. v. Chinolin mit aromat. Basen.

I. Einwirkg v. Sauerstoff auf Chinolin. Die Reaction vollzieht sich beim Erhitzen von salzsaurem u. freiem Chinolin mit platinirtem Asbest, während gleichzeitig durch die geschmolzene Masse trockener Sauerstoff geleitet wird. Es bildet sich hiebei neben viel harzigen Producten Pyα-Pyα-Dichinolyl, dessen Identität mit dem schon länger bekannten Körper dieses Namens durch Analyse, Vergleich der Eigenschaften u. durch den krystallographischen Vergleich speciell festgestellt wurde. Dass die Gegenwart von Sauerstoff bei der Bildg. v. Dichinolyl nothwendig ist, beweist der Umstand, dass beim Erhitzen des vorgenannten Gemisches in einer indifferenten Atmosphäre der Körper nicht entsteht. Spuren von Dichinolyl bilden sich auch bei gewöhnlicher Temp. aus Chinolin bei Gegenwart v. Sauerstoff u. Platinmohr.

II. Einwirkg. v. Sauerstoff auf ein Gemisch von Chinolin u. Anilin. Die Reaction verläuft in analoger Weise wie die frühere. Bildung v. Paraamido-α-Phenylchinolin u. von bisher nicht bekanntem Pyα-B_4-Dichinolyl. Trennung u. Reinigung.

1. *p*-Amido-α-Phenylchinolin. Eig. Zus. Acetylproduct. Einwirkung v. Kaliumnitrit, Bildg. von etwas Dioxy-Phenylchinolin, hauptsächlich (90 Proc.) von Paraoxy-α-Phenylchinolin u. geringen Mengen eines Mononitroproductes des letzteren Körpers. Darst. u. Trennung dieser Verbindungen.

a) Dioxyphenylchinolin. Reinigung. Eig. Zus. Reduction mit Zinkstaub, Bildg. v. α-Phenylchinolin, welch' letzteres bei der Oxydation Chinaldinsäure gibt, wodurch Stellung erwiesen.

b) Paraoxy-α-Phenylchinolin, Reinigung. Eig. Zus. HCl-Verbindg. Platindoppelsalz, Acetylproduct. Oxydation mittelst Chromsäure. Bildg. v. Chinaldinsäure. (Eig. Zus. Kryst. Best. des Platindoppelsalzes.) Reduction mit Zinkstaub, Bildg. v. α-Phenylchinolin. Einwirkg. v. nascirendem Wasserstoff, Bildg. v. Tetrahydro-*p*-Oxy-α-Phenylchinolin; Reinigung, Eig. HCl-Verbindg. Durch schmelzendes Kali wird diese Hydroverbindg. zu Paraoxybenzoësäure oxydirt. Durch diese Reactionen ist die Constitution des genannten Phenylchinolins erwiesen.

c) Mononitro-*p*-Oxy-α-Phenylchinolin. Reinigung. Eig. Zus. Vergleichende Tabelle, die Eig. der Derivate des α-Phenylchinolins u. die verwandten Substanzen betreffend.

2. Pyα-B_4-Dichinolyl, Reinigung. Eig. Zus. Dasselbe Dichinolyl wird erhalten durch Einwirkg. v. Glycerin u. Schwefelsäure auf *p*-Amido-α-Phenylchinolin bei Gegenwart v. Nitrobenzol, sowie aus den erstgenannten Substanzen durch Platinmohr u. Sauerstoff. Darst. Vergleich. Kryst. Best. salzsaure Platindoppelverbindg. Monojodmethylat. Einwirkg. v. Vitriolöl in der Hitze, Bildg. v. Dichinolylmonosulfosäure (in den Mutterlaugen ist eine geringe Menge nicht näher untersuchter Disulfosäure enthalten). Darst. Reinigung, Eig. Zus. Einwirkg. v. schmelzendem Kali. Bildg. v. α-Oxy-Pyα-B_4-Dichinolyl. Darst. Eig. Zus. Bemerkung, dass in dem ursprüngl. Reactionsproducte ein zweites isomeres Dichinolyl nicht gefunden wurde. Vergleich der bis jetzt bekannten Pyα-Dichinolyle. Zusammenfassung der Resultate. H. Weidel. 120—146.

Chinolin: Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe. Einleitung. Beim Erhitzen mit englischer Schwefelsäure auf 300° liefert Chinolin *p*-Chinolinsulfosäure (Reinigung, Eig. Zus. Ba-Salz). Das Ba-Salz liefert mit KCN *p*-Cyanchinolin, durch dessen Verseifung mit HCl *p*-Chinolinbenzcarbonsäure entsteht. Die Kalischmelze der Sulfosäure liefert *p*-Oxychinolin. Die beim Erhitzen von Chinolin mit H_2SO_4 auf 250° entstehende Sulfosäure enthält neben der *p*- auch *o*-Säure (Nachweis durch das in der Kalischmelze erhaltene *o*-Oxychinolin). Möglichkeit der spurenweisen Bildg. von *m*-Säure. Georg v. Georgievics. 577—579.

— Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe. Zweck der Arbeit, Einwirkg. v. englischer Schwefelsäure auf Orthochinolinsulfosäure. Bei 250°—300° u. Überschuss v. SH_2O_4 entsteht die isomere Parasäure, daraus in der Kalischmelze Paraoxychinolin, mit Cyankalium Paracyanchinolin, welch letzteres mit HCl Parachinolinbenzcarbonsäure liefert. Bezüglich der Kalischmelze wird berichtigt (Anmerkg. S. 640), dass nicht mit SH_2O_4, sond. mit CO_2 abgesättigt werden muss, sowie, dass dabei eine schön krystallisirende additionelle Verbindg. des Paraoxychinolins mit doppelt kohlensaurem Kali entsteht. Einwirkg. v. Schwefelsäure auf Chinolin bei Temp. unter 300°. Es wird gezeigt, dass bei 220°—230° Orthochinolinsulfosäure entsteht (identificirt durch Überführung in Orthooxychinolin), während bei 240°—250° schon Parasäure gebildet wird. Unterschied der Wirkungen von rauchender u. gewöhnl. SH_2O_4 bei niedrigerer u. höherer Temp. Beim Erhitzen der Parasäure mit SH_2O_4 über 300° wird erstere nicht in eine andere Isomere übergeführt. Lässt man SH_2O_4 auf ein in der Parastellung bereits substituirtes Chinolin (*p*-Oxychinolin) in höherer Temp. wirken, so tritt nicht Substitution, sondern Oxydation ein. Nachweis, dass bei der Umwandlung v. Ortho- in Parachinolinsulfosäure intermediär Chinolin

gebildet wird. Kryst. Best. der Parachinolinsulfosäure. Einwirkg. von SH_2O_4 auf Cinchoninsäure bei 300°. Bildg. von Parasulfosäure (β-Sulfocinchoninsäure) Identificirung, Überführung in die β-Oxycinchonin- od. Xanthochinsäure. G. v. Georgievics. 639—646.

***p*-Chinolinbenzcarbonsäure:** Darst. aus *p*-Cyanchinolin, resp. *p*-Chinolinsulfosäure. Georg v. Georgievics. 578.

Chinolinbenzcarbonsäuren: s. Anachinolincarbonsäure.

Chinolinderivate: Constitution der β-Chinolinderivate und der *m*-Chlorchinoline. Historisches. Eig. des β-Amidochinolins; Überführung in das Diazochlorid, (Eig.), aus diesem Darstellung des β-Cyanchinolins mit Kupfercyanür. Reinigung des letzteren, Identität mit dem sog. *m*-Cyanchinolin von Bedall u. O. Fischer, Überführung in ana-Chinolincarbonsäure. Daher sind β-Amido-, β-Nitro- und β-Oxychinolin ana-Derivate. Überführung des β-Amidochinolins in das bei 32° schmelzende, aus *m*-Chloranilin entstehende Chlorchinolin (ana) von La Coste. Das flüssige Chlorchinolin aus *m*-Chloranilin ist daher *m*-Chlorchinolin. Schmelzp. des Chromats und Nitroproductes (sog. α-Nitro-*m*-Chlorchinolin) des ana-Chlorchinolins (Correctur der Angaben von La Coste). Julian Freydl, 580—583.

β-Chinolindiazochlorid: s. β-Diazochinolinchlorid.

Chinolinsäure: Entstehung bei der Oxydation von *o*- und *p*-Oxychinolinbenzcarbonsäure. Schmelzp. CO_2-Abspaltung. Überführung in Nikotinsäure. Ag- und saures K-Salz (Krystallform des letzteren. Schrauf). E. Lippmann und F. Fleissner. 312—315, 325—326.

***m*-Chinolinsulfosäure:** Bildg.? Georg v. Georgievics. 579.

***o*-Chinolinsulfosäure:** Bildg. Georg v. Georgievics. 579.

— Einwirkg. v. SH_2O_4 im Überschusse bei 250°—300°. Bildg. d. isomeren Parasäure, dabei bildet sich intermediär Chinolin. *o*-Chinolinsulfosäure entsteht auch b. d. Einwirkg. v. SH_2O_4 auf Chinolin bei 220°—230° (identificirt durch Bildg. v. *o*-Oxychinolin). Dieselbe in indifferentem Medium (Glycerin) auf 220° erhitzt spaltet kein Chinolin ab. Georg v. Georgievics. 639—641, 642—643.

***p*-Chinolinsulfosäure:** Darst. aus Chinolin. Eig. Zus. Ba-Salz. Überführung in *p*-Cyanchinolin (resp. *p*-Chinolinbenzcarbonsäure) und *p*-Oxychinolin. Georg v. Georgievics. 577—579.

— Bildg. b. d. Einwirkg. v. überschüssiger SH_2O_4 auf *o*-Chinolinsulfosäure bei 250°—300°. Die Parasäure wurde durch Überführung in *p*-Oxy- u. *p*-Cyanchinolin (aus letzterem *p*-Chinolinbenzcarbonsäure) identificirt. Beim Erhitzen der Parasäure mit SH_2O_4 über 300° wurde keine weitere Wanderung der Sultogruppe mehr erzielt. Auch aus Chinolin wird beim Erhitzen mit SH_2O_4 auf 240°—250° Parasulfosäure gebildet. G. v. Georgievics. 639—643.

— Kryst. Best. Köchlin. 644.

α-Chloräthylbenzol: Bildg. b. d. Einwirkg. von Chlor auf Äthylbenzol im Sonnenlichte. Gibt b. d. Destillation Salzsäure u. Styrol, mit über-

schüssigem Silberacetat einen Essigäther, der nach dem Verseifen Phenylisoäthylalkohol lieferte. In ätherischer Lösung mit Natrium behandelt geht das Chloräthylbenzol in das bei 123·5° schmelzende Diphenyldimethyläthan über, wobei sich nebenbei etwas eines öligen Isomeren bildet. Beim Kochen mit Cyankalium u. nachher mit Ätzkali erhält man etwas Styrol, als Hauptproduct den bei 185°—187° siedenden Styrolyläthyläther u. wenig einer flüssigen Säure (Ca-, Ag-Salz, letzteres beim Reiben stark electrisch), welche Hydratropasäure oder aber auch vielleicht unreine Hydrozimmtsäure war. Dies letztere Verhalten stimmt überein mit dem des α-Bromäthylbenzols. Auch bei der Siedetemp. des Äthylbenzols bildet sich unter der Einwirkung von Chlor, allerdings neben anderen nicht rein zu erhaltenden Producten das α-Chloräthylbenzol, da man beim Behandeln desselben in ätherischer Lösung mit Natrium auch das bei 123·5° schmelzende Diphenyldimethyläthan erhielt. Ebenso konnten beim Erhitzen dieses Chloräthylbenzols mit Cyankalium u. nachher mit Ätzkali neben dem schon oben genannten Styrolyläthyläther nur ganz geringe Mengen einer dickflüssigen Säure, deren Silbersalz beim Reiben elektrisch wurde, erhalten werden, welche vielleicht unreine Hydrozimmtsäure war, während letztere nach Fittig u. Kiesow aus demselben Chloräthylbenzol leicht entsteht. Julian Schramm. 102—105.

Chloral: Einwirkg. von Rhodanammonium auf dasselbe, Bildg. einer Substanz $C_5H_5Cl_6N_3S$; Bildungsgleichung, Zersetzung durch conc. Schwefelsäure, oder durch Barythydrat, Bildung von Sulfoharnstoff. Constitution. Leon Brodsky. 27, 37—39.

— Verhalten zu Thiohydantoin. Rudolf Andreasch. 422.

Chlorameisensäureäther: Einwirkg. auf *o*-Oxychinolin. E. Lippmann. 439—441.

Chloranilin (flüssiges): Bildung bei der Einwirkg. von Chlor auf Citraconanil. Th. Morawski und J. Klaudy. 399—400.

***p*-Chloranilin:** Bildg. aus Citracon-*p*-Chloranil. Th. Morawski und J. Klaudy. 400—401.

***m*-Chlorchinoline:** Constitution derselben. Überführung des ana-Amidochinolins in das bei 32° schmelzende Chlorchinolin von La Coste (aus *m*-Chloranilin). Zugehörigkeit desselben zur ana-Reihe; das flüssige Chlorchinolin von La Coste ist daher *m*-Chlorchinolin. Schmelzp. des Chromats und Nitroproducts (sog. α-Nitro-*m*-Chlorchinolin) des ana-Chlorchinolins. Julian Freydl. 582—583.

Chlorcitraconanil: s. Citracon-*p*-Chloranil.

Chloressigsäure: Überführung in α-Dimethylthiohydantoin. Rudolf Andreasch. 408.

Chlorkalium: s. Kaliumchlorid.

Chlorkohlensäureäther, s. Chlorameisensäureäther.

Chlornatrium: s. Natriumchlorid.

***m*-Chlor-α-Nitrochinolin:** s. α-Nitro-*m*-Chlorchinolin.

Cholesterin: Moleculargewichtsbestimmung desselben, durch Bestimmung der Verseifungszahl des Essigsäureesters. R. Benedikt u. F. Ulzer. 44.

Cinchoninsäure: Einwirkg. v. SH_2O_4 bei 300°. Bildg. der entsprechenden Parasäure = β-Sulfocinchoninsäure (Identificirung). Daneben bildet sich etwas einer anderen vielleicht isomeren Säure. G. v. Georgievics. 644—646.

Citraconanil: Über Chlor- und Bromsubstitutionsproducte desselben. Einleitg. Einwirkg. von Chlor auf Citraconanil, Bildg. von Citracon-*p*-Chloranil (neben einem flüssigen Chloranilin). Eig. Zus. Überführung in *p*-Chloranilin und Citraconsäure. Einwirkg. von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Citraconanil: Bildg. eines nicht ganz rein erhaltenen Monobromcitraconanils (Eig.). Einwirkg. von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Citraconanil: Bildg. von Bibromcitraconanil (Bromcitracon-*p*-bromanil). Eig. Zus. Zerlegung durch NH_3 in *p*-Bromanilin, BrH, eine Säure $C_7H_{10}O_4$ (Eig. Pb- und Ag-Salz) und nicht untersuchte Nebenproducte. Th. Morawski und J. Klaudy. 399—406.

Citracon-*p*-chloranil: Bildg. bei der Einwirkg. von Chlor auf Citraconanil. Eig. Zus. Spaltung in *p*-Chloranilin und Citraconsäure. Th. Morawski und J. Klaudy. 399—402.

Citraconsäure: Bildg. aus Citracon-*p*-Chloranil (s. auch Citraconanil). Th. Morawski u. J. Klaudy. 400—402.

Compressibilität der Gase: s. Zusammendrückbarkeit.

Congoroth: Bemerkungen über dasselbe als Index, insonderheit in Rücksicht auf den Harn. Es wird an der Hand zahlreicher Versuche gezeigt, dass man durchaus nicht in der Lage sei, aus den beobachteten Veränderungen auf die Gegenwart freier Säure im Harn zu schliessen, da dieselben ebensowohl durch saure Salze hervorgebracht sein können. E. Brücke. 632—637.

Coronium, (primäres Element a): Spectralanalytische Kriterien desselben. Anton Grünwald. 651—652.

Cottonöl: Eig. des daraus dargestellten Türkischrothöls (s. Türkischrothöle). R. Benedikt u. F. Ulzer. 214—216.

— Fettsäure daraus s. Fettsäuren.

Cotton-Türkischrothöl: s. Türkischrothöle.

Crotonöl: Fettsäure daraus, s. Fettsäuren.

Cubebin: Über dasselbe. Historisches. HCl und HJ spalten keine Alkylgruppe ab. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen CO_2, Oxalsäure und Piperonylsäure. Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht ein Körper $C_{20}H_{18}O_5$ (Eig. Zus.). Constitution des Cubebins. C. Pomeranz. 466—470.

Cyamelid: Entstehung beim Erhitzen von Harnstoff mit Brom. Alois Smolka. 67—68.

Cyan: Absolute Grösse des Moleküls. Gustav Jäger. 502—503.

Cyanamid: Bildg. aus Imidocarbaminthioisobuttersäureanhydrid und aus β-Dimethylthiohydantoin. Rudolf Andreasch. 411, 418.

β-Cyanchinolin: Darst. aus β-Amidochinolin. Reinigung. Identität mit dem sog. *m*-Cyanchinolin von Bedall und O. Fischer. Überführung in ana-Chinolincarbonsäure. Zugehörigkeit zur ana-Reihe. Julian Freydl. 581—582.

***m*-Cyanchinolin,** s. β-Cyanchinolin.

***p*-Cyanchinolin:** Darst. aus *p*-Chinolinsulfosäure. Überführung in *p*-Chinolinbenzcarbonsäure. Georg v. Georgievics. 578.

Cyansäure: Verhalten zu Hydantoin und Methylhydantoin. Beziehung zur Harnsäure. J. Horbaczewski. 588, 591.

Cyanursäure: Darstellung aus Harnstoff mit Brom. Alois Smolka. 65—67.

— Entstehung beim Schmelzen von Harnstoff mit Trichlormilchsäureamid. J. Horbaczewski. 202—206.

D.

Daniell-Element, s. Kräfte, electromotorische.

Dextrine: Bildg. dextrinartiger Körper aus Inulin, Eig. Hydratisirung. M. Hönig und St. Schubert. 529—552.

— aus Lichenin: Darst. Eig. Zus. M. Hönig und St. Schubert. 456 bis 464.

Dextrose, s. Traubenzucker.

Diacetyl-o-amidobenzylidenrhodaninsäure: Darst. Eig. Zus. Const. Stanislaus Bondzyński. 362—363.

***m*-Diamidobenzol:** Anwendung zum Nachweis von Holzstoff. Hans Molisch. 244—245 (Anm.).

Diamidopyren: Über dasselbe, Reduction des Dinitropyrens mit Zinn und HCl, Überführung des entstehenden Chlorhydrats des Diamidopyrens in das Sulfat. (Eig. Zus.), Eig. der freien Base. Rudolf Jahoda. 449—451.

Diargentthiohydantoin, s. Thiohydantoin.

β-Diazochinolinchlorid: Darst. Eig. Überführung in β-Cyanchinolin, Zugehörigkeit zur ana-Reihe. Julian Freydl. 581—582.

Diazoresorcin, s. Resazoin.

Diazoresorufin, s. Resazoin.

***o*-Dibromazobenzol:** Darstellung aus Azobenzol, Schmlzp., Überführung in *o*-Bromanilin. Eig. Nitrirung. J. V. Janovsky. 50—51, 55—56.

Dibromhanfölsäuretetrabromid, Bildg. b. d. Einwirkg. von Brom auf Hanfölsäure in Eisessig bei +8° und auf Hanfölsäure in Äther und Alkohol gelöst (in den ersten beiden Fällen neben Hanfölsäuretetrabromid). Darst. Eig. Zus. Nachweis, dass der Körper eine gesättigte Verbindung ist. K. Hazura. 148—149, 150—151.

— Bildg. b. d. Einwirkg. von Brom auf Leinölsäure in Eisessig bei 0°. K. Hazura und A. Friedreich. 162—163.

— s. Linolensäurehexabromid.

Dibromhydrin: Darst. aus Allylalkohol, BrH-Abspaltung daraus. Isidor Fink. 562.

Dibrom-*o*-oxychinolin: Entstehung aus *o*-Chinolinbenzcarbonsäure. E. Lippmann und F. Fleissner. 315—316.

Dibromresorcin: Darst. durch Bromirung des Resorcins in CS_2 oder Eisessig. Eig. Zus. Verhalten gegen Reagentien, Verschiedenheit vom α- und β-Dibromresorcin. Josef Zehenter. 296—298.

α-Dibromresorcin: Schmlzp., Möglichkeit der Identität mit β-Dibromresorcin. Josef Zehenter. 298.

β-Dibromresorcin: Schmlzp., Möglichkeit der Identität mit α-Dibromresorcin. Josef Zehenter. 298.

Pyα—B_4-**Dichinolyl:** Bildg. neben *p*-Amido-α-Phenylchinolin b. d. Einwirkg. von Sauerstoff und platinirtem Asbest auf ein Gemisch von Chinolin und Anilin bei 180°, ferner bei der Einwirkg. von Glycerin und Schwefelsäure auf *p*-Amido-α-Phenylchinolin bei Gegenwart von Nitrobenzol oder von Platinmohr und Sauerstoff. Darst. Reinigung. Eig. Zus. Kryst. Best. salzsaure Platindoppelverbindung. Monojodmethylat, Einwirkg. von Vitriolöl, Bildung von vornehmlich Monosulfosäure neben etwas Disulfosäure. H. Weidel. 123—124, 139—143.

— Kryst. Best. A. Brezina. 141—142.

Pyα—Pyα-**Dichinolyl:** Bildg. b. d. Einwirkg. von Sauerstoff und platinirtem Asbest auf ein Gemisch von Chinolin und salzsaurem Chinolin in der Hitze. Nachweis der Identität dieses Dichinolyls mit dem schon länger bekannten dieses Namens durch Analyse. Vergleich der Eigenschaften und Krystallform. H. Weidel. 121—123.

— Kryst. Best. A. Brezina. 122.

— Zur Kenntniss der Oxydationsproducte desselben. Historisches. Synthese der Kyklothraustinsäure durch Zusammenschmelzen von Anthranilsäure und Chinaldinsäure; Constitution derselben. Schlechte Ausbeute wegen CO_2-Abspaltung aus beiden Ausgangsmaterialien. Constitution der Pyridanthrilsäure und des Pyα-Pyα-Dichinolyls. H. Weidel und J. Wilhelm. 197—200.

Pyα—B_4-**Dichinolyldisulfosäure,** in geringer Menge als Nebenproduct in den Mutterlaugen von der Darst. der Monosulfosäure enthalten, nicht näher untersucht. H. Weidel. 143.

Pyα—B_4-**Dichinolylmonosulfosäure:** Bildg. b. d. Einwirkg. von Vitriolöl auf Pyα—B_4-Dichinolyl bei 180° (neben etwas Disulfosäure). Darst. Reinigung, Eig. Zus. Einwirkg. von schmelzendem Kali. Bildg. von α-Oxy-Pyα-B_4-Dichinolyl. H. Weidel. 143—144.

Dichinolylsulfosäuren, s. Pyα—B_4-Dichinolylmono- und -disulfosäure.

Dichloräther und Anilin: Indol daraus. (s. Indol). J. Berlinerblau. 180—186.

Dichloräther und aromatische Amine, über die bei der Indolbildung aus denselben entstehenden Zwischenproducte (s. Indolbildung). J. Berlinerblau und H. Polikiev. 187—191.

Dicyandiamid: Überführung in Allylbiguanidkupfersulfat. Alois Smolka. 379—381.

Dimethoxylchinolin, über ein neues. Stellung der Methoxyle im Chinolinkern des Papaverins und Papaveraldins. Verschiedenheit des Dimethoxylchinolins aus Papaverin von dem neuen. Reduction der Nitroveratrumsäure zum Zinndoppelsalz der Amidoveratrumsäure, Überführung des letzteren nach Skraup's Methode unter CO_2-Abspaltung in das neue Dimethoxylchinolin. (Eig., HCl-Salz, Platindoppelsalz, Pikrat, Chromat, Const.). Guido Goldschmiedt. 342—348.

— Bildg. aus Dimethoxylcinchoninsäure, Chlorhydrat, Pikrat, Chromat, Isomerie mit dem Dimethoxylchinolin aus Veratrumsäure, Const. Guido Goldschmiedt. 521—522, 524—528.

Dimethoxylcinchoninsäure: Bildg. aus Papaverin, Eig., Salze, Chlorhydrat, Platindoppelsalz, Überführung in Dimethoxylchinolin durch Erhitzen über den Schmelzp., Überführung in Dioxycinchoninsäure durch JH. Guido Goldschmiedt. 511—512, 519—523.

Dimethylresorcin: Bildg. bei der trockenen Destillation des dimethyl-α-resorcylsauren Kalkes. Heinrich Meyer. 435—436.

Dimethyl-α-Resorcylsäure: Über einige Derivate derselben. Methylirung der sym.-Dioxybenzoesäure; Bildg. von Dimethyl-α-Resorcylsäuremethylester (Eig. Zus. desselben, Eig. der freien Säure), Monomethyl-α-Resorcylsäuremethylester (Eig. Zus.) und Dimethyl-α-Resorcylsäure. Methylirung des Monomethyl-α-Resorcylsäureesters. Nitrirung der Dimethyl-α-Resorcylsäure mit verd. HNO_3 oder mit Eisessig und HNO_3, Bildg. von Nitrodimethyl-α-Resorcylsäure; Eig. derselben, Zus., Salze (Cu, Pb, Ag); Reduction zu Amidodimethylresorcylsäure. Zinnchlorürdoppelsalz der letzteren, Eig. und Zus. ihres Chlorhydrats, Überführung desselben in die freie Säure (Eig. Zus., Cu- und Ag-Salz). Constitution der Nitro- und Amidosäure auf Grund des Versagens der Skraup'schen Chinolinsynthese bei der Amidosäure. Trockene Destillation des Dimethyl-α-Resorcylsauren Kalkes; Bildg. von Dimethylresorcin (Eig.), einer Spur einer Säure, die mit NaOH eine violette Färbung gibt, einer Säure mit violetter Eisenreaction (Eig.) und eines den Resorcinharzen ähnlichen Harzes. Heinrich Meyer. 429—438.

Dimethylthioharnstoff: Überführg. in α-Dimethylthiohydantoin. Rudolf Andreasch. 408.

α-Dimethylthiohydantoin: Darst. aus Dimethylthioharnstoff und Chloressigsäure, Eig. Zus. Überführg. in Thioglycolsäure, Isonitrosoproduct. Rudolf Andreasch. 408—410.

β-Dimethylthiohydantoin: Darst. aus Diargentthiohydantoin und Jodmethyl, Eig. Zus. Oxydation zu Harnstoff und sauren Producten, Abspaltung von Cyanamid durch Barythydrat, Const. Rudolf Andreasch. 416—419.

Dimethylthiohydantoin, s. auch Imidocarbaminthioisobuttersäureanhydrid und Imidocarbaminthiobuttersäureanhydrid.

Dinitroazobenzol: Verhalten gegen H_2SO_4 und HSO_3Cl. J. V. Janovsky. 60.

Dinitrobenzidine: Zur Kenntniss derselben. Einleitung. Zerlegung des Dinitrophtalyl-*p*-benzidins durch H_2SO_4 in Phtalsäure und zwei isomere Dinitrobenzidine; Eig. Zus. derselben, Acetylderivat des bei 218—221 schmelzenden Dinitrobenzidins. Verhältniss desselben zum Dinitrobenzidin von Strakosch, Überführung in das chlorwasserstoffsaure Tetraamidodiphenyl von Brunner und Witt. Ernst v. Bandrowski. 471—474.

Dinitrohexabromdiphenyl-*p*-azophenylen oder -*p*-phenylendiamin, s. Hexabromdinitrodiphenyl-*p*-azophenylen.

Dinitrophtalyl-*p*-benzidin: Zerlegung durch H_2SO_4 in Phtalsäure und zwei isomere Dinitrobenzidine. Ernst von Bandrowski. 471—473.

Dinitropyren: Bildg. bei der Nitrirung des Pyrens mit HNO_3. Rudolf Jahoda. 442—443.

— Reduction zu Diamidopyren. Rudolf Jahoda. 449.

Dinitrosodiphenyl-*p*-phenylendiamin: Überführung in Diphenyl-*p*-azophenylen, Darst. aus letzterem. Ernst v. Bandrowski. 479—481.

α-Dioxybenzoesäure: Bildg. aus Mono- und Dibromresorcin (s. auch Monobrom-α-dioxybenzoesäure). Josef Zehenter. 295, 298.

Dioxybenzoesäure, symmetrische. Überführung in das K-Salz und den Methylester der Dimethyl-α-Resorcylsäure (s. diese) und in Monomethyl-α-Resorcylsäureester durch JCH_3 und KHO. Heinrich Meyer. 429—430.

Dioxychinolin, s. Dimethoxylchinolin.

Dioxycinchoninsäure: Bildg. aus Dimethoxylcinchoninsäure, Eig. Zus., Salze. Guido Goldschmiedt. 522—524.

Dioxypalmitinsäure: Bildg. bei der Oxydation der Palmitinsäure mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung, Eig. Zus. Pb-Salz. Max Gröger. 490—497.

Dioxy-α-Phenylchinolin: Bildg. b. d. Einwirkg. von Kaliumnitrit auf *p*-Amido-α-Phenylchinolin (neben *p*-Oxy-α-Phenylchinolin und dem Mononitroproduct des letzteren), Trennung, Reinigung, Eig. Zus., Reduction mit Zinkstaub, Bildg. von α-Phenylchinolin, welch' letzteres b. d. Oxydation Chinaldinsäure giebt, wodurch die Stellung erwiesen wird. H. Weidel. 126—129.

Dioxystearinsäure: Bestimmung der Hydroxyle in derselben durch Bestimmung der Säurezahl und der Verseifungszahl in der acetylirten Säure. R. Benedikt und F. Ulzer. 45.

— Abscheidung aus Türkischrotöl. R. Benedikt und F. Ulzer. 215—217

Diphenyl, s. Dinitrobenzidine.

Diphenylamin: Anwendung zum Nachweis von Nitraten in Pflanzen, Störung der Reaction durch Huminkörper. Hans Molisch. 238—241.

Diphenyl-*p*-azophenylen: Über dasselbe. Einleitung. Darst. des Diphenyl-*p*-phenylendiamins, Correctur der Angaben Calm's über seine Eigenschaften, Identität mit dem Körper $C_{18}H_{16}N_2$ aus dem Diphenylazo-

phenylen, welches durch Oxydation des Diphenylamins erhalten wurde. Darstellung dieses Diphenylazophenylens aus dem Diphenyl-*p*-phenylendiamin durch Oxydation der alkoholischen Lösung mit Sauerstoff und Ätzkali oder mit H_2O_2 oder durch Kochen der alkoholischen Lösung von Dinitrosodiphenyl-*p*-phenylendiamin (dabei Entwicklung von NO_2). Const. des Diphenylazophenylens als *p*-Verbindung. Überführung desselben durch N_2O_3 in Dinitrosodiphenyl-*p*-phenylendiamin und ein amorphes Nebenproduct. Bromirung des Diphenyl-*p*-azophenylens, Entstehung eines Körpers $C_{18}H_8Br_6N_2$ oder $C_{18}H_{10}Br_6N_2$ (Hexabromdiphenyl-*p*-azophenylen oder Hexabromdiphenyl-*p*-phenylendiamin); Eig. desselben, Überführung in ein (wahrscheinlich aus zwei Isomeren bestehendes) Dinitroderivat. Darstellbarkeit isomerer und homologer Azophenylene. Ernst von Bandrowski. 475—483.

Diphenyldimethyläthan: Bildg. b. d. Einwirkg. von Natrium auf eine ätherische Lösung von α-Chloräthylbenzol (neben geringen Mengen eines öligen isomeren Körpers.) Julian Schramm. 103, 104—105.

Diphenyl-*p*-phenylendiamin: Darst., Correctur der Angaben Calm's über seine Eig., Identität mit dem Reductionsproduct des Diphenyl-*p*-azophenylens, Überführung in letzteres durch Oxydation oder durch Kochen der alkoholischen Lösung des Dinitrosoproductes. Darst. des Dinitrosoproductes aus Diphenyl-*p*-azophenylen. Darst. eines Hexabromproductes (?) und dessen Dinitroderivats (?). Ernst von Bandrowski. 475—483.

Disulfidzimmtsäure: Entstehung bei der Einwirkung von Jod oder Brom und Wasser auf Sulfhydrylzimmtsäure, Eig. Zus. ($C_{18}H_{14}S_2O_4$), Const. Salze. (Na, K, Ba, Mg, Pb, Ag, Cu). Stanislaus Bondzyński. 351—354.

E.

Ecgonin. Zur Chemie desselben. Ecgonin mit Jodmethyl liefert nicht das JH-Salz, sondern ein Jodmethyladditionsproduct, daraus mit AgCl das Chlormethyladditionsproduct (Eig. Zus. des Pt-Doppelsalzes). Ecgonin mit conc. HCl gibt wenig Öl (aus der sauren Lösung abdestillirend), dann die Chlorhydrate einer öligen Base und eines primären Amins (Methylamin?); daher im Ecgonin wahrscheinlich eine einwerthige Alkylgruppe an N gebunden. Bei der Destillation mit Zinkstaub gibt Ecgonin ein nicht basisches, N-haltiges Öl und NH_3. W. Gintl und L. Storch. 78—81.

Eiweiss und Hämatin: Über die Menge des bei der Spaltung des Hämoglobins in dieselben aufgenommenen Sauerstoffs (s. auch Hämoglobin). Max Lebensbaum 165—179.

Elasticitätscoefficienten der Flüssigkeiten und Gase: Verhalten derselben in der Nähe des kritischen Punktes (s. auch Siedepunkt). C. Puschl. 338—341.

Elektricitätsleitung, s. Leitungsfähigkeit, elektrische.
Elektrolyse, s. Processe, nicht umkehrbare elektrolytische.
Elektromotorische Kräfte, s. Kräfte, elektromotorische.
Elemente, chemische: Nachweis ihrer Componenten mittelst der Spectralanalyse. Anton Grünwald. 650—712.
— **galvanische:** Notiz über die Zerlegung der elektromotorischen Kräfte derselben in ihre Potentialdifferenzen. Grundlagen der Methode. Messung der einzelnen Potentialdifferenzen in einem Concentrationsstromelement aus Zn und $ZnCl_2$, dann in einem Daniell'schen und Latimer-Clark-Elemente. Übereinstimmung der aus den einzelnen Potentialdifferenzen berechneten mit der direct gefundenen electromotorischen Kraft dieser Elemente, Unmerklichkeit einer Contactkraft der Metalle unter sich. James Moser. 508—509.
— — s. Processe, nicht umkehrbare elektrolytische.
— **primäre:** Spectralanalytische Kriterien der primären Elemente a, b und c, Nachweis von b und c im Magnesium und Kohlenstoff. Anton Grünwald. 650—712.
Erdöl, s. Roherdöl.
Essigsäure: Entstehung bei der Oxydation des Isodulcits. J. Herzig. 227—229.
— Bildg. bei der Oxydation der Palmitinsäure. Max Gröger. 486—489.
— **Ameisensäure und Propionsäure:** Löslichkeitsbestimmung der Kalk- und Barytsalze derselben (s. Kalksalze). E. v. Krasnicki. 595—606.

F.

Fett der Sojabohne. Über dasselbe (s. Sojabohne). Th. Morawski und J. Stingl. 85—87.
Fettalkohole: Molekulargewichtsbestimmung derselben durch Bestimmung der Verseifungszahl der Essigsäure-Ester. Beispiele: Molekulargew.-Best. des Cetylalkohols und des Cholesterins. R. Benedikt und F. Ulzer. 43—44.
Fette: Über eine neue Methode zur Analyse derselben und über die Untersuchung von Acetylverbindungen (s. Acetylverbindungen). R. Benedikt und F. Ulzer. 41—48.
— Untersuchung derselben in Bezug auf ihren Gehalt an Oxyfettsäuren, resp. auf die Anzahl der Hydroxylgruppen in den etwa vorhandenen Oxysäuren. Ermittelung des Gehaltes an Oxysäure, wenn die Natur der letzteren bekannt ist, sowie des Umstandes, ob ein Fett überhaupt Oxysäuren enthält. Methode auch brauchbar zur Identificirung von Fetten und manchesmal zur Nachweisung von Verfälschungen. Beschreibung des Verfahrens. Verseifung der Fette, Acetyliren der Fettsäuren. Best. der Säure-, Verseifungs- und Acetylzahlen. Tabelle, Beispiele. R. Benedikt und F. Ulzer. 45—48.
— Anwendung des $KMnO_4$ zur Untersuchung derselben. K. Hazura. 270.

Fettsäuren verschiedener fetter Öle (Arachis-, Cotton-, Croton-, Hanf-, Lein-, Mandel-, Mohn-, Nuss-, Oliven-, Pfirsichkern-, Ricinus-, Rüb-, Sesam-Öl, s. diese). Best. der Säurezahl und des Molekulargewichts der nicht acetylirten, sowie der Säure-, Verseifungs- und Acetylzahl der acetylirten Säuren. R. Benedikt und F. Ulzer. 45—48.

Flechtenstärke: Darst. aus Cetraria islandica. Eig. M. Hönig und St. Schubert. 460—464.

Flüssigkeiten: Über den höchsten Siedepunkt derselben (s. Siedepunkt). C. Puschl. 338—341.

— Methoden zur Ermittlung der absoluten Grösse ihrer Moleküle. Gustav Jäger. 505—507.

G.

Gasanalyse, s. Kohlensäure.

Gase: Über das Verhalten derselben zu den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac. Zusammenhang zwischen Wärmeausdehnung und Zusammendrückbarkeit. Eigenschaften des Differentialquotienten $\frac{d(pv)}{dp}$. Maxima und Minima von pv. Veränderung des Ausdehnungscoëfficienten mit dem Druck. Bedingung für die Giltigkeit des Mariotte'schen Gesetzes. Veränderlichkeit des zum Minimum von pv gehörigen Druckes mit der Temperatur. Eigenschaften des Quotienten $\frac{v}{t}$. Bedingung für die Giltigkeit des Gay-Lussac'schen Gesetzes. C. Puschl. 327—337.

— Theoretisches. C. Puschl. 374—376.

Gay-Lussac, Gesetz von: Über das Verhalten der Gase zu demselben (s. Gase). C. Puschl. 327—337.

Glukose, Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf dieselbe, in neutraler Lösung. Allgemeines über die Ausführung der Versuche. Bei Anwendung von überschüssigem Permanganat und in der Kochhitze wird der Traubenzucker vollständig zu CO_2 und H_2O verbrannt. Dabei bildet sich das Kaliumhydromanganit $KH_3Mn_4O_{10}$, neben neutralem Kaliumcarbonat. Oxydirt man mit einem Überschusse von Permanganat in der Kälte, so entstehen dieselben Producte, nur tritt auch eine Spur von Oxalsäure auf und das Kalium erscheint, ausser in Form des erwähnten Kaliumhydromanganats, auch als Hydrocarbonat. Verringert man die Mengen des Permanganats gegen Glukose und arbeitet bei gewöhnl. Temp., so bleibt mehr weniger unveränderter Zucker zurück u. es bilden sich ausser Wasser Kohlensäure, Ameisensäure u. Oxalsäure, oder diese beiden letztgenannten Säuren allein, das Permanganat wird dabei theils zu MnO_2, theils zu MnO reducirt, die relativen Mengen der entstehenden Körper sind aber, auch bei Einhaltung desselben Verhältnisses zwischen Glukose und Permanganat, variabel, u. wahrscheinl. abhängig von der Temp. u. der Concentration der Lösungen. Alois Smolka. 1—26.

Glycerin: Überführung in Harnsäure im Thierkörper. J. Horbaczewski. 591.

Glycocoll: Überführung in Harnsäure. J. Horbaczewski. 586, 589 bis 593.

Glyoxal: Überführung in Glyoxalönanthylin durch Önanthol und NH_3. M. Karcz. 218.

Glyoxal-Önanthylin: Über dasselbe und dessen Abkömmlinge. Darst. des Glyoxal-Önanthylins aus Glyoxal, Önanthol u. NH_3. Eig., Zus., Existenz zweier allotroper Modificationen, Salze (Chlorhydrat, Bromhydrat, Oxalat, Malonat, Citrat, Platinchloriddoppelsalze des Chlorhydrats und Bromhydrats); Überführung in Oxalmethyl-Önanthylin, Oxaläthyl-Önanthylin, Oxalpropyl-Önanthylin durch Jodmethyl, Äthyl- u. Propylbromid (Eig., Reactionen, Zus., Platindoppelsalze dieser Körper); Jodmethyladditionsproduct des Oxalmethyl-Önanthylins. M. Karcz. 218—223.

Grenet-Element, s. Kräfte, elektromotorische.

Grove-Element, s. Kräfte, elektromotorische.

H.

Hämatin und **Eiweiss:** Über die Menge des bei der Spaltung des Hämoglobins in dieselben aufgenommenen Sauerstoffs (s. auch Hämoglobin). Max Lebensbaum. 165—179.

Hämoglobin: Über die Menge des bei der Spaltung desselben in Eiweiss u. Hämatin aufgenommenen Sauerstoffes. Historisches. Beschreibung der Apparate und Ausführung der Versuche: a) mit Oxyhämoglobin, b) mit Kohlenoxyd-Hämoglobin in alkalischer Lösung. Aus den gefundenen Werthen geht hervor, dass beide Substanzen Sauerstoff absorbiren, u. zwar um so mehr, je länger die Versuchsdauer beträgt, das Kohlenoxydhämoglobin jedoch durchschnittlich etwas weniger, dass aber die Sauerstoffmenge grösser ist, als zur Spaltung in Hämatin u. Eiweiss erforderlich ist, erklärlich durch die Absorption des Sauerstoffes durch Eiweiss in alkalischer Lösung; daher wurden die Versuche mit Oxyhämoglobin in saurer (0·1% Schwefelsäure) Lösung wiederholt. Aus denselben ergibt sich, dass 100 Thle. trockenes Hämoglobin beim Zerfall in Eiweiss u. Hämatin 1·1 Thl. Sauerstoff absorbiren. Max Lebensbaum. 165—179.

Halogene: Über den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen bei der Einwirkung derselben auf aromatische Verbindungen (s. auch Licht). Julian Schramm. 101—105.

Hanföl, Fettsäure daraus, s. Fettsäuren.

Hanfölsäure: Untersuchungen über dieselbe. Einwirkung v. Chlor auf Hanfölsäure in Eisessig bei 0°, Bildg. gechlorter, gesättigter Säure, die aber nicht isolirt wurde. Einwirkg. v. Chlorjod, Bildg. v. braungefärbtem Additionsproduct. Einwirkg. v. Brom bei verschiedener Temp. auf

in Eisessig gelöste Hanfölsäure. Bei 0° u. unter 0° bildet sich vornehmlich Hanfölsäuretetrabromid, bei +8° neben diesem auch Dibromhanfölsäuretetrabromid. Ähnlich, aber schlechter verläuft die Einwirkg. v. Brom auf Hanfölsäure in Äther. In alkohol. Lösung wird nur etwas Dibromhanfölsäuretetrabromid erzeugt. 1. Hanfölsäuretetrabromid. Darst. Eig. Zus. Best. d. Säurezahl. Nachweis, dass kein Jod mehr addirt wird, der Körper also gesättigt ist, daraus Moleculargewicht u. Formel $C_{18}H_{32}Br_4O_2$. Darst. der Salze, welche mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser unlöslich sind, ebenso in Äther zum Unterschiede der in diesem löslichen Salze der Hanfölsäure. 2. Dibromhanfölsäuretetrabromid. Darst. Eig. Zus. Nachweis, dass dasselbe eine gesättigte Verbindung ist. Einwirkg. von nascirendem Wasserstoff aus Zinn u. Salzsäure auf Hanfölsäuretetrabromid in Alkohol, Rückbildung von Hanfölsäure, resp. Hanfölsäureäthyläther. Sativinsäure. Da nach obigen Resultaten die Formel d. Hanfölsäure zu $C_{18}H_{32}O_2$ angenommen werden muss, war die früher für Sativinsäure aufgestellte auch kaum haltbar. Mit neu und sorgfältigst dargestellter Säure gemachte Analysen gaben in der That Zahlen, welche für die Formel $C_{18}H_{36}O_6$ stimmen. Durch Reduction mit HJ u. nachheriges Behandeln mit Zink u. HCl in alkohol. Lösung wurde in der That eine bei 69·5—70·5 schmelzende Fettsäure, die wahrscheinl. Stearinsäure ist, gewonnen. Die Sativinsäure gibt ein Tetraacetylproduct (Darst. Eig. Zus.), woraus der Schluss auf die Anwesenheit von 4 Hydroxylen in derselben gerechtfertigt ist, u. sie sich somit als eine Tetraoxyfettsäure, wahrscheinlich als Tetraoxystearinsäure erweist. K. Hazura. 147—155.

Hanfölsäure: identisch mit Mohnöl- u. Nussölsäure. K. Hazura u. A. Friedreich. 158.

Hanfölsäuretetrabromid, Bildung aus Hanfölsäure u. Brom unter verschiedenen Bedingungen (manchesmal neben Dibromhanfölsäuretetrabromid). Darst. Eig. Zus. Best. d. Säurezahl, Nachweis, dass der Körper eine gesättigte Verbindg. ist. Molekulargewicht u. Formel $C_{18}H_{32}Br_4O_2$. Darst. d. Salze, welche mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser unlöslich sind, ebenso in Äther zum Unterschiede von den Salzen der Hanfölsäure selbst, die in diesem löslich sind. Einwirkg. v. nascirendem Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) auf eine alkohol. Lösung v. Hanfölsäuretetrabromid, Rückbildung v. Hanfölsäure, resp. v. Hanfölsäureäthyläther. K. Hazura. 148—150, 151—152.

— s. Linolsäuretetrabromid.

Harn: Zusammensetzung nach Einnahme der drei Nitrobenzaldehyde. N. Sieber und A. Smirnow. 89—93.

— Bemerkungen über das Congoroth als Index in Rücksicht auf denselben (s. Congoroth). E. Brücke. 632—637.

Harn des Menschen, ist in demselben freie Säure enthalten? Es wird mittelst der empfindlichen Reaction auf Congoroth nachgewiesen, dass der Harn freie Säuren nicht enthalte, ja dass er noch Säure aufnehmen

kann, ehe er auf Congoroth reagirt. Erklärungsversuche. Theoretisches. E. Brücke. 95—100.

Harnsäure: Über eine neue Synthese und die Constitution derselben. Versuch der Synthese aus Tribromacrylsäure und Harnstoff. Synthese durch Zusammenschmelzen von Trichlormilchsäureamid und Harnstoff. Versuchsmethode, Reindarstellung der Harnsäure, Ausbeute. Besprechung der Versuche über Einwirkung von Trichlormilchsäure auf Harnstoff. Nebenproducte: Cyanursäure, CO_2, NH_3, HCl, H_2O und braune Substanzen. Const. der Harnsäure als Acrylsäurediureïd (Formel von Medicus). 201—207.

— Weitere synthetische Versuche über ihre Constitution u. Bemerkungen über die Entstehung derselben im Thierkörper. Synthese derselben durch Zusammenschmelzen von Trichlormilchsäure und Harnstoff, sowie von Monochloressigsäure u. Harnstoff. Intermediäre Bildg. von Hydantoïn (resp. Methylhydantoïn) bei der Synthese der Harnsäure (resp. Methylharnsäure) aus Harnstoff und Glycocoll (resp. Sarkosin). Darst. des Methylhydantoïns aus Sarkosin und Harnstoff. Synthese der Methylharnsäure aus: 1. Methylhydantoïn und Harnstoff. 2. Methylhydantoïn und Biuret (Bildg. des letzteren als Zwischenproduct bei der Harnsäuresynthese aus Glycocoll und Harnstoff). 3. Methylhydantoïn und Allophansäureäthyl- oder -amylester. Synthetische Versuche mit Hydantoïn, resp. Methylhydantoïn und Cyansäure. Richtigkeit der Medicus'schen Harnsäureformel. Gleichungen für die Entstehung der Harnsäure (resp. Methylharnsäure) aus Glycocoll (resp. Sarkosin) und Harnstoff. Const. der Methylharnsäure und Harnsäure. Discussion der Möglichkeit einer Synthese der Harnsäure im Thierkörper aus Milchsäure und Ammoniak, aus Glycerin und Harnstoff oder NH_3, sowie aus Glycocoll. J. Horbaczewski. 584—593.

Harnstoff: Über die Einwirkung von Brom auf denselben. Beim Eintröpfeln von Brom in alkoholische Harnstofflösung entsteht Bromammonium, beim Übergiessen von Harnstoff mit Brom und Erwärmen Stickstoff, Bromammonium und Cyanursäure, beim Erhitzen im Einschmelzrohr Bromamonium und Cyamelid. Alois Smolka. 64—68.

— Einwirkung auf Tribromacrylsäure, Trichlormilchsäure. u. deren Amid. J. Horbaczewski. 201—206.

— Bildg. aus Imidocarbaminthioisobuttersäureanhydrid u. aus β-Dimethylthiohydantoïn. Rudolf Andreasch. 411, 417—418.

— Überführung in Harnsäure und Methylharnsäure. J. Horbaczewski. 584—593.

Harz: Bildg. eines fluorescirenden Harzes aus Bromresorcin. Josef Zehenter. 295.

— aus dimethyl-α-resorcylsaurem Kalk, s. Resorcinharze.

Helium: Spectralanalytische Kriterien desselben. Nachweis desselben als Bestandtheil des Magnesiums. Zugehörigkeit seiner Linie D_3 zum pri-

mären Element *b*. Anton Grünwald. 652—653, 657—659, 667—670, 697.

Hemipinisoimid: Bildg. aus Papaverin. Eig. Zus. Überführung in Hemipinsäure und NH_3, K-Verbindung, Const., Verhalten gegen Reductionsmittel. Guido Goldschmiedt. 511—519.

Hemipinsäure: Bildung aus Papaverin und aus Hemipinisoimid (s. dieses), Schmelzp. Guido Goldschmiedt. 511, 513—516.

Hexaazooxybenzol(?), s. Körper $C_{24}H_{18}N_6O$.

Hexabromdinitrodiphenyl-*p*-azophenylen oder **-*p*-phenylendiamin?:** Darst. Eig. Ernst v. Bandrowski. 482—483.

Hexabromdiphenyl-*p*-azophenylen oder **-*p*-phenylendiamin?:** Darst. aus Diphenyl-*p*-azophenylen, Eig. Dinitroproduct. Ernst v. Bandrowski. 481—483.

Hexaoxystearinsäure, s. Linusinsäure.

Holzstoff: Nachweis durch *m*-Diamidobenzol. Hans Molisch. 244—245 (Anm.).

Hydantoïn: Intermediäre Bildg. bei der Synthese der Harnsäure aus Glycocoll und Harnstoff und bei der Harnsäurebildg. im Thierkörper. J. Horbaczewski. 586, 592—593.

Hydratropasäure(?): Zweifelhafte Bildg. in geringer Menge beim Kochen von α-Chloräthylbenzol mit Cyankalium u. dann mit Ätzkali (vielleicht Hydrozimmtsäure, s. diese). Julian Schramm. 103—404.

Hydrozimmtsäure(?): Bildg. in geringer Menge beim Kochen von α-Chloräthylbenzol mit Cyankalium u. dann mit Ätzkali (neben Styrolyläther) Ca-, Ag-Salz (letzteres beim Reiben stark elektrisch). Julian Schramm. 103—104, 105.

I.

Imidocarbaminthiobuttersäureanhydrid: Darst. aus α-Brombuttersäure und Thioharnstoff, Eig. Zus. Rudolf Andreasch. 419—420.

Imidocarbaminthioisobuttersäureanhydrid: Darst., Eig. Zus. Zersetzung in Cyanamid und Thioisobuttersäure durch NaOH, Oxydation zu Harnstoff und α-Sulfoisobuttersäure. Const. Rudolf Andreasch. 410—412, 419.

Imidocarbaminthiozimmtsäure: Bildg. aus Benzaldehyd und Thiohydantoin, Eig. Zus. Rudolf Andreasch. 420—422.

Indol aus Dichloräther und Anilin: Einleitung, Historisches. Nachweis, dass aus Monochloraldehyd und Anilin Indol entsteht, daher auch aus Dichloräther, der mit Wasser in Monochloraldehyd, Alkohol und Salzsäure zerfällt. Beschreibung der betreffenden Versuche. Betrachtungen über den Mechanismus der Reaction, die Entstehung und Constitution der Zwischenproducte (Monochloräthylidenanilid). Toluindol aus Monochloräthylidenanilid u. *p*-Toluidin, resp. *o*-Toluidin. J. Berlinerblau. 180—186.

Indolbildung: Über die bei derselben aus Bichloräther und aromatischen Aminen entstehenden Zwischenproducte. 1. Bichloräther und Anilin. Bildg v. Monochloräthylidenanilid b. d. Einwirkung v. 1 Theil Bichloräther auf 2 Theile Anilin in verdünnter wässeriger Lösung ($^1/_2$—$^3/_4$ Proc.). Darst. Reinigung. Eig. Zus., wahrscheinliche Polymerisation. Theoretisches. Aus diesem Körper konnte ohne weitere Einwirkung aromat. Amine, Indol in Spuren nur b. Einwirkung v. Ammoniak u. Destillation mit überhitztem Wasserdampf gewonnen werden. Anilidoäthylidenanilid. Bildg. b. d. Einwirkung v. 1 Mol. Monochloräthylidenanilid auf 2 Mol. Anilin in der Wärme. Darst. Eig. Zus. Dieselbe Verbindung entsteht auch aus 1 Theil Bichloräther u. 4 Theilen Anilin in d. Wärme. Indol erhält man daraus durch Erhitzen in der Retorte und durch nachherige Destillation des Rückstandes mit überhitztem Wasserdampf. 2. Bichloräther u. *p*-Toluidin. Bildg. von Monochloräthyliden-*p*-Toluid. Darst. Eig. Zus. Letzteres gibt mit überschüssigem Anilin erhitzt eine Schmelze, aus der mit Wasserdampf gewöhnliches Indol überdestillirt. J. Berlinerblau u. H. Polikiev. 187—191.

Inulin: Einwirkung von H_2SO_4 (Überführung in Inulinschwefelsäuren). Verhalten beim Erhitzen für sich und in Glycerin; Überführung in dextrinartige Abkömmlinge. Überführung in Lävulose (neben dextrinartigen Körpern u. Lävulinsäure) durch kochende verdünnte H_2SO_4. M. Hönig und St. Schubert. 529—555, 559–560.

Inulinschwefelsäuren: Darst. ihrer Barytsalze, Eig. M. Hönig und St. Schubert. 531—532.

Inuloid: Darst. aus Inulin, Eig. M. Hönig und St. Schubert. 533—544.

Ionen: Berechnung ihrer Radien (s. Molekeln). Gustav Jäger. 498—505.

Isobuttersäure: Überführung in α-Sulfoisobuttersäure. Rudolf Andreasch. 413.

— Darst. und Wasserlöslichkeit ihres Ca-Salzes. N. Ludwig Sedlitzky. 568—569.

— s. Imidocarbaminthioisobuttersäureanhydrid.

Isodulcit: Notiz über denselben. Schmelzpunkt der Phenylhydrazinverbindung. Oxydation durch Silberoxyd oder Chromsäure zu Acetaldehyd und Essigsäure. Const. Acetylderivat. J. Herzig. 227.

Isonitroso - α - dimethylthiohydantoin: Darstellung, Eig. Zus. Rudolf Andreasch. 409—410.

Isovaleriansäure: Darst., Eig. u. Wasserlöslichkeit ihres Ag- u. Ca-Salzes. N. Ludwig Sedlitzky. 563—568.

K.

Kalialaun, s. Kaliumaluminiumsulfat.

Kaliumaluminiumsulfat: Resultatloser Versuch zur Bestimmung seiner elektromotorischen Verdünnungsconstante. Julius Miesler. 371.

Kaliumchlorid: Elektrische Leitfähigkeit desselben. Gustav Jäger. 727–730.

Kaliumhydromanganit $KH_3Mn_4O_{10}$: Bildg. bei d. Oxydation von Traubenzucker mit Kaliumpermanganat, wenn letzteres im Überschusse und jedenfalls mindestens im Verhältnisse von 6 Mol. zu 1 Mol. Zucker angewendet wurde. Alois Smolka. 2—14.

Kaliumnitrat, s. Nitrate.

Kaliumpermanganat: Über die Einwirkung desselben auf Glukose in neutraler Lösung (s. auch Glukose). Alois Smolka. 1—26.

— Verhalten gegen ungesättigte Fettsäuren, Anwendung z. Untersuchung der Fette und Öle. K. Hazura. 269—270.

— Über die Oxydationsproducte der Palmitinsäure mit demselben in alkalischer Lösung (s. Palmitinsäure). Max Gröger. 484—497.

Kaliumtetraoxalat, s. Oxalsäure.

Kalk- und Barytsalze der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, Löslichkeitsbestimmung derselben, Methode (s. auch Raupenstrauch, M. 1885. S. 563). Anwendung der Erwärmungs- und Abkühlungsmethode, Versuchsresultate, berechnete Formeln. Übereinstimmung der gefundenen Zahlen mit den berechneten. Vergleich mit älteren Angaben. Tabellen. Löslichkeitscurven. E. v. Krasnicki. 595—606.

Knotenstrahlen: Begriff derselben. Anton Grünwald. 654—655.

Körper $C_{24}H_{18}N_2O$: Darst. durch Reduction von o-Nitroazobenzol mit alkoholischem Kali, Eig. Zus. Const. J. V. Janovsky. 57—60.

— $C_{18}H_{16}N_2O_7$: Bildung bei der Reduction des Oxyresazoins, Eig. Zus. Edmund Ehrlich. 428.

— $C_{20}H_{18}O_5$: Darst. aus Cubebin, Eig. Zus. C. Pomeranz. 469—470.

Kohle: Mathematische Spectralanalyse derselben. Eintheilung des C-Spectrums in fünf Gruppen, die vier Modificationen des primären Elementes *b* und einer von *c* angehören. Vorkommen einer Gruppe von Si-Linien im C-Spectrum. Anton Grünwald. 688—712.

Kohlenhydrate: Zur Kenntniss derselben (II. Abhandlung). Historisches über dextrinartige Abkömmlinge des Inulins. Einwirkung von H_2SO_4 auf Inulin, Darst. der Ba-Salze von Inulinschwefelsäuren, Eig. derselben, Schwierigkeiten der Reinigung. Verhalten des Inulins beim Erhitzen in Glycerin und beim trockenen Erhitzen auf Temperaturen bis 195°; Bildung einer Reihe von (wahrscheinlich nicht mehr als sechs) unter einander polymeren, dextrinartigen Körpern (Eig. derselben, Zus.), deren Löslichkeit und Kupferreductionsvermögen zunimmt, deren Linksdrehung abnimmt, bei je höherer Temperatur sie entstehen. Identität der Fractionen vom Drehungsvermögen —36 bis —30° mit Dragendorff's Metinulin und Popps Inuloid (Pyroinuline). Die Endglieder sind rechtsdrehend und syrupös. Verschiedenheit der Fractionen mit einem um 0° liegenden Drehungsvermögen von Lävulin und Lävulosan (Eig. des letzteren, Darst., Drehungsvermögen). Hydratisirung der dextrinartigen Inulinderivate. Einwirkung verdünnter kochender Schwefelsäure auf Inulin; Bildg. von Lävulose neben wenig dextrinartigen Abkömmlingen des Inulins und etwas Lävulinsäure. Darstellung

krystallisirter Lävulose aus Inulin, Krystallform (Schuster), Eig., Zus. Reductions- und Drehungsvermögen. Zusammenfassung. M. Hönig und St. Schubert. 529—560.

Kohlenoxyd-Hämoglobin: Absorption von Sauerstoff bei der Spaltung in Eiweiss u. Hämatin in alkalischer Lösung. Beschreibung der Versuche. Resultate. Max Lebensbaum. 173—177.

Kohlensäure: Bildg. neben Oxalsäure und Ameisensäure bei der Oxydation des Traubenzuckers durch Kaliumpermanganat. Alois Smolka. 2—17.

— Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft in Schulzimmern. Bisher benutzte Methoden. Kritik der Pettenkofer-Hesse'schen Methode. Neuer Apparat zur Sammlung der Luftproben. Allgemeine Übersicht der Bestimmungsmethode: Absorption der CO_2 durch Barytwasser und Titrirung des unverbrauchten. Herstellung der zum Titriren des Barytwassers dienenden Kaliumtetraoxalatlösung, Haltbarkeit derselben, Nothwendigkeit der Benützung CO_2-freien Wassers zum Auflösen, Bestimmung des CO_2-Gehaltes in gewöhnlichem destillirtem Wasser und im Regenwasser. Herstellung des Barytwassers; alkalische Reaction des $BaCO_3$ u. $MgCO_3$, Löslichkeit des $BaCO_3$ in Wasser, Correctur des hiedurch entstehenden Fehlers durch Zusatz von $BaCO_3$ zum Barytwasser. Methode der Titrirung. Beschreibung der Buretten für das Barytwasser und das Oxalat. Titerstellung des Barytwassers. Beschreibung des zur Titrirung verwendeten Kölbchens. Ausführung der Kohlensäurebest. in den aufgesammelten Luftproben. Unzulässigkeit der Aufsammlung der zu untersuchenden Luft in einem anfangs mit Wasser gefüllten Aspirator. Einfluss des Meerwassers auf den CO_2-Gehalt der Atmosphäre. CO_2-Gehalt der Luft in nicht ventilirten Schulzimmern. Modification des Luftsammlungsapparates für die Analyse CO_2-armer Luft. Wilhelm Fossek. 271—291.

Kohlenstoff, s. auch Kohle.

Kohlenwasserstoffe, aromatische: Spectraluntersuchungen über die Energie der Einwirkung von Brom auf dieselben. Einleitung. Historisches über die chemische Wirkung der einzelnen Spectralfarben. Versuchsmethode. Resultate bei der Bromirung des Toluols, Äthylbenzols und *m*-Xylols. Wirkung der einzelnen Spectralbezirke; Maximum im Gelb und Gelbgrün, schwaches secundäres Maximum bei F. Einfluss der Temperatur auf die Resultate. Beziehungen zwischen der Lichtwirkung und dem Absorptionsspectrum des Bromdampfes. Theorie der Lichtwirkung. Julian Schramm und Ignaz Zakrzewski. 299—309.

Kräfte, elektromotorische galvanischer Elemente: Notiz über die Zerlegung derselben in ihre Potentialdifferenzen (s. Elemente, galvanische). James Moser. 508—509.

— — Zerlegung derselben. Unter Anwendung v. Quecksilbertropfelektroden wurden zerlegt die elektromotorischen Kräfte des Daniell-, Grove-, Bunsen-, Grenet-, Smee-, Lalande-, Leclanché-Elementes. Zusammen-

stellung aller bisher bestimmten und in ihre Summanden zerlegten Elemente. J. Miesler. 626—631.

Kräfte, elektromotorische galvanischer Elemente: Zerlegung der selben. (II. Mittheilung.) Im Anschlusse an frühere Mittheilungen werden untersucht und zerlegt die elektromotorischen Kräfte des Marié-Davy-, des Warren-de-la-Rue-, Niaudet-Elementes, ferner der Accumulatoren von Planté, v. Schenek und Farbaky, v. Böttcher (Blei-Zink), v. Sutton (Blei-Kupfer). Zusammenstellung der Resultate. J. Miesler. 713—720.

Krystallform von: Äthyltrihydro-*o*-oxychinolinbenzcarbonsäure 321 (J. Hockauf), Chinaldinsäure, salzsaures Platindoppelsalz 133 (A. Brezina), chinolinsaures Kali, saures 313—314 (A. Schrauf), *p*-Chinolinsulfosäure 644 (Köchlin), Py_{α}-B_4-Dichinolyl 141—142 (A. Brezina), Py_{α}-Py_{α}-Dichinolyl 122 (A. Brezina), Lävulose 555 (M. Schuster), Tetrahydro-*o*-oxychinolinbenzcarbonsäure 317 (J. Hockauf).

Kupferacetat: Elektromotorische Verdünnungsconstante. J. Miesler. 194.

— Elektrische Leitfähigkeit desselben. Gustav Jäger. 721—724.

Kupferchlorid: Resultatloser Versuch zur Bestimmung der elektromotorischen Verdünnungsconstante. Julius Miesler. 370.

Kupfernitrat: Unmöglichkeit der Bestimmung der elektromotorischen Verdünnungsconstante. Julius Miesler. 194—195.

Kupfersalze: Die elektromotorischen Verdünnungsconstanten derselben (s. Verdünnungsconstanten). Julius Miesler. 193—196.

Kupfersulfat: Elektromotorische Verdünnungsconstante. Julius Miesler. 194.

— Elektrische Leitfähigkeit desselben. Gustav Jäger. 721—724.

Kyklothraustinsäure: Synthese aus Anthranilsäure und Chinaldinsäure; Constitution. H. Weidel und J. Wilhelm. 197—200.

L.

Lävulin: Verschiedenheit von den beim Erhitzen des Inulins erhaltenen Producten. M. Hönig und St. Schubert. 545.

Lävulinsäure (?): Bildg. bei der Einwirkung verdünnter H_2SO_4 auf Inulin. M. Hönig und St. Schubert. 552.

Lävulosan: Verschiedenheit von den beim Erhitzen des Inulins erhaltenen Producten. Eig. Darst. M. Hönig und St. Schubert. 545—547.

Lävulose: Bildg. bei der Invertirung des Inulins mit verd. H_2SO_4. Darst. krystallisirter Lävulose. Krystallform (Schuster). Eig. Zus. Reductions- und Drehungsvermögen. M. Hönig u. St. Schubert. 547—559.

Lalande-Element, s. Kräfte, elektromotorische.

Leclanché-Element, s. Kräfte, elektromotorische.

Leinöl, Fettsäure daraus, s. Fettsäuren.

Leinölsäure, über dieselbe, Prioritätsreclamation d. Verf. im Hinblicke auf den Umstand, dass er zuerst die Formel derselben mit $C_{18}H_{32}O_2$ aufgestellt habe. Karl Peters. 106—107.

— Einwirkg. v. Kaliumpermanganat in verd. Lösung, Bildg. v. Sativinsäure, in concentrirterer Lösung ebenfalls Bildg. v. Sativinsäure (Eig. Zus. Ba-Salz, Acetylverbindg.) u. v. Linusinsäure. Darst. Reinigung, Eig. Zus. Formel $C_{18}H_{36}O_8$, einbasisch. Acetyllinusinsäure, enthält 6 Acetylgruppen, daher die Linusinsäure als Hexaoxyfettsäure (wahrscheinl. Hexaoxystearinsäure) anzusprechen. Bei d. Oxydation v. Leinölsäure in concentrirtester alkalischer Lösung mit fein gepulvertem Kaliumpermanganat bildet sich Azelaïnsäure. Einwirkg. v. Brom auf Leinölsäure in Eisessig gelöst, bei 0° Bildg. eines sechsfach gebromten Productes (Darst. Reinigung. Eig. Zus.), das sich mit dem Dibromhanfölsäuretetrabromid identisch erwies. Nachweis, dass, wenn auch weit geringere Mengen v. Brom einwirken gelassen werden, sich dennoch nur das Hexabromproduct in geringeren Mengen bildet, aber kein Tetrabromid. Das Hexabromproduct mit Zink und Salzsäure in alkohol. Lösung behandelt, gibt eine flüssige Säure mit der Jodzahl 229, woraus der Schluss zu ziehen, dass das Brom eliminirt, aber nicht durch Wasserstoff ersetzt worden ist, und die gebildete Säure der Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$ angehört. Diese letztere giebt in alkalischer Lösung mit Permanganat oxydirt wahrscheinl. Linusinsäure. K. Hazura u. A. Friedreich. 158—164.

— Nachweis, dass bei der Bromirung derselben nur Bromaddition, keine Substitution stattfindet. Zus. Jodzahl; sie ist ein Gemenge von Linolsäure und Linolensäure. K. Hazura. 262—265.

Leitungsfähigkeit, elektrische, von Salzlösungen: Die Berechnung der Grösse der Molekeln auf Grund derselben (s. Molekeln). Gustav Jäger. 498—507.

— — Über die elektrische Leitungsfähigkeit der Lösungen neutraler Salze. Methode. Bestimmung des Widerstandes der Lösungen von $Pb(NO_3)_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $AgNO_3$, Ag_2SO_4, $AgC_2H_3O_2$, $ZnSO_4$, $ZnBr_2$, ZnJ_2, $CuSO_4$ und $Cu(C_2H_3O_2)_2$ bei verschiedenen Concentrationen. Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Concentration. Theoretisches. Gustav Jäger. 721—724.

Leitungsfähigkeiten, molekulare elektrische, von Salzlösungen: Über die relativen Eigenschaften derselben. Ableitung dreier Sätze über das Verhältniss der molekularen Leitungsfähigkeiten zweier Salzlösungen, betreffend seine Abhängigkeit von der Grösse des Moleküls des Lösungsmittels, seine Unabhängigkeit von der Temperatur und seine Beziehung zur Grösse der molekularen Leitungsfähigkeit der Salze. Beweis des ersten Satzes durch Messung der Leitfähigkeit von KCl und NaCl in Wasser, in Mischungen von Wasser und Alkohol oder Glycerin, sowie in Zuckerlösungen. Beweis des zweiten und dritten Satzes aus

Untersuchungen von F. Kohlrausch. Erklärung einzelner Abweichungen. Gustav Jäger. 725—733.

Lichenin: Über dasselbe. Historisches. Untersuchung der in heissem Wasser löslichen Bestandtheile der *Cetraria islandica*. Das bisherige Lichenin besteht aus zwei Körpern; dem einen wird der Name Lichenin belassen. Eig. desselben. Überführung in Traubenzucker und Dextrine durch verd. H_2SO_4. Eig. und Zus. der Lichenindextrine. Der zweite Bestandtheil des bisherigen Lichenins, Flechten- oder Licheninstärke, ist eine leichter lösliche desorganisirte Modification der gewöhnlichen Stärke; Eig. Reinigungsversuche. M. Hönig und St. Schubert. 452—465.

Lichenindextrine, s. Lichenin.

Licheninstärke, s. Flechtenstärke.

Licht, über den Einfluss desselben auf den Verlauf chemischer Reactionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen. Einwirkung v. Chlor auf Äthylbenzol. Historisches. Nachweis, dass unter Mitwirkung des Sonnenlichtes Chlor sehr energisch auf Äthylbenzol wirkt, wobei sich als einziges Product das α-Chloräthylbenzol bildet. Dieses wurde durch Überführung in Phenylisoäthylalkohol und weiterhin in Acetophenon identificirt, sowie auch durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung des genannten Chloräthylbenzols das bekannte, bei 123°5 schmelzende Diphenyldimethyläthan, neben geringen Mengen eines Isomeren, gebildet wurde. Bei Behandlung des α-Chloräthylbenzols mit Cyankalium und Kalihydrat bilden sich geringe Mengen von Styrol, als Hauptproduct Styrolyläthyläther, daneben geringe Mengen einer flüssigen Säure, die vielleicht Hydratropasäure oder unreine Hydrozimmtsäure war. Dies stimmt mit dem Verhalten des analogen α-Bromäthylbenzols überein. Bei der Siedetemp. erfolgt die Einwirkg. v. Chlor auf Äthylbenzol viel langsamer. Das Product ist nicht einheitlich und konnte nicht in den entsprechenden Alkohol übergeführt werden. Es bestand aber doch wesentlich aus Chloräthylbenzol, da es in ätherischer Lösung durch Natrium in das schon oben erwähnte bei 123°5 schmelzende Diphenyldimethyläthan übergeführt werden konnte. Daraus ist zu schliessen, dass dasselbe die α-Verbindung enthält. Doch lässt sich dasselbe, entgegen den Angaben von Fittig und Kiesow nicht glatt in Hydrozimmtsäure überführen, sondern es wurde auch hier hauptsächlich Styrolyläthyläther neben geringen Mengen einer dickflüssigen Säure erhalten, die vielleicht unreine Hydrozimmtsäure war. Julian Schramm. 101—105.

Lignin, s. Holzstoff.

Linolensäure ist ein Bestandtheil der Leinölsäure; Formel, Darst. Eig. Jodzahl, Oxydation zu Linusinsäure, Überführung in Linolensäurehexabromid. K. Hazura. 264—268.

Linolensäurehexabromid: Überführung in Linolensäure. Darst. daraus. Identität mit dem Dibromhanfölsäuretetrabromid. K. Hazura. 267—268.

Linolsäure: Formel; sie ist ein Bestandtheil der Leinölsäure und anderer trocknender Ölsäuren. Darst. Eig. Oxydation zu Sativinsäure und Azelainsäure. Überführung in Linolsäuretetrabromid. K. Hazura. 264 bis 266, 268—269.

Linolsäuretetrabromid: Verhalten gegen Brom. Überführung in Linolsäure. Darst. daraus. Identität mit Hanfölsäuretetrabromid. K. Hazura. 263, 265—266.

Linusinsäure: Bildg. b. d. Oxydation v. Leinölsäure in concentrirter alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat (neben Sativinsäure). Darst. Reinigung. Eig. Zus. Formel $C_{18}H_{36}O_8$, einbasisch. Acetyllinusinsäure aus Linusinsäure und Essigsäureanhydrid (Eig. Zus.) Säure- und Verseifungszahl; daraus zu schliessen, dass 6 Acetylgruppen in die Linusinsäure eingetreten und diese als Hexaoxyfettsäure, wahrsch. Hexaoxystearinsäure anzusprechen ist. K. Hazura u. A. Friedreich. 159, 160—161.

— entsteht nicht bei der Oxydation der Sativinsäure. Bildg. derselben bei der Oxydation der Linolensäure. K. Hazura. 261—262, 267.

Löslichkeit: Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Salze der Isovaleriansäure, Methyläthylessigsäure und Isobuttersäure. Methode. Darst., Eig. und Wasserlöslichkeit folgender Salze: Isovaleriansaures Silber und Calcium, isobuttersaures Calcium, methyläthylessigsaures Silber und Calcium, Darst. u. Eig. des methyläthylessigsauren Baryts. N. Ludwig Sedlitzky. 563—575.

Löslichkeitsbestimmung der Kalk- und Barytsalze der Ameisensäure, Essigsäure u. Propionsäure (s. Kalksalze). E. v. Krasnicki. 595—606.

Lösungen: Über die elektrische Leitungsfähigkeit der Lösungen neutraler Salze (s. Leitungsfähigkeit, elektrische). Gustav Jäger. 721—724.

— s. auch Salzlösungen.

Luft: Absorptionsspectrum der flüssigen. K. Olszewski. 75—76.

— Bestimmung des Kohlensäuregehaltes derselben in Schulzimmern (s. Kohlensäure). Wilhelm Fossek. 271—291.

M.

Magnesium: Mathematische Spectralanalyse desselben. Eintheilung der Mg-Linien in vier Gruppen, die dem Helium, dem primären Element *c* und zwei Modificationen des primären Elements *b* angehören (s. auch Spectralanalyse). Anton Grünwald. 657—687.

Magnesiumcarbonat: Alkalische Reaction desselben. Wilhelm Fossek. 279 (Anm.).

Mandelöl, Fettsäure daraus, s. Fettsäuren.

Marié-Davy-Element, s. Kräfte, elektromotorische.

Mariotte, Gesetz von: Über das Verhalten der Gase zu demselben (s. Gase). C. Puschl. 327—334.

— — Über das Verhalten d. Wasserstoffes zu demselben (s. Wasserstoff). C. Puschl. 374—377.

Massanalyse: Apparate zur massanalytischen Bestimmung des CO_2-Gehaltes der Luft. Wilhelm Fossek. 273—275, 281—291.

Menschen-Harn, s. Harn.

Methyläthylessigsäure: Darst. der Säure. Darst. Eig. u. Wasserlöslichkeit ihres Ag- u. Ca-Salzes. Darst. u. Eig. des Ba-Salzes. N. Ludwig Sedlitzky. 569—575.

Methyläthylmalonsäure: Darst. N. Ludwig Sedlitzky. 569—570.

Methylamin (?): Entstehg. beim Erhitzen von Ecgonin mit HCl. W. Gintl u. L. Storch. 79—80.

Methyl-Glyoxalönanthylin, s. Oxalmethyl-Önanthylin.

Methylharnsäure: Synthesen derselben (s. auch Harnsäure). Const. J. Horbaczewski. 586—590.

Methylhydantoin: Überführung in Methylharnsäure. Darst. J. Horbaczewski. 586—591.

Methyl-α-Resorcylsäure, s. Monomethyl-α-Resorcylsäuremethylester.

Methylsulfosäure: Bildg. aus β-Dimethylthiohydantoin. Rud. Andreasch. 417—418.

Metinulin: Darst. aus Inulin. Eig. M. Hönig u. St. Schubert. 533—544.

Milchsäure: Überführung in Harnsäure im Thierkörper (s. auch Trichlormilchsäure). J. Horbaczewski. 591.

— s. Trichlormilchsäure u. Trichlormilchsäureamid.

Mohnöl, Fettsäure daraus, s. Fettsäuren.

Mohnölsäure, identisch mit Nussöl- u. Hanfölsäure. K. Hazura u. A. Friedreich. 158.

Mohnöl- und **Nussölsäure:** Oxydation derselben in alkal. Lösung mit Kaliumpermanganat, in beiden Fällen entsteht Sativinsäure. Einwirkg. v. Brom, Bildg. derselben Producte wie aus Hanfölsäure, eines Tetrabromids u. eines zweifach gebromten Tetrabromids. Aus dem gleichen Verhalten der drei Säuren, Hanf-, Mohn- u. Nussölsäure, gegen Permanganat u. Brom wird ihre Identität erschlossen. K. Hazura u. A. Friedreich. 156—158.

Molekeln: Die Berechnung der Grösse derselben auf Grund der elektrischen Leitungsfähigkeit von Salzlösungen. Ableitung einer Formel zur Berechnung der Radien der Ionen aus ihren relativen Geschwindigkeiten, wenn die Radien für das Lösungsmittel u. ein Ion bekannt sind. Berechnung der Durchmesser einer grösseren Zahl von Ionen aus dem Durchmesser des Wasser- u. Chlormolecüls. Übereinstimmung der so erhaltenen Werthe mit nach anderen Methoden berechneten. Besprechung der Resultate, Beziehungen zum spec. Gew. im flüssigen oder festen Zustande. Methoden zur Ermittlung der absoluten Grösse der Molecüle von Flüssigkeiten. Gustav Jäger. 498—507.

Molekulargewichtsbestimmung von Fettalkoholen, s. Fettalkohole.

Monobromazobenzole, s. Bromazobenzol.

Monobromcitraconanil: Bildg. Eig. Th. Morawski u. J. Klaudy. 402.

Monobrom-α-dioxybenzoësäure, s. Brom-α-dioxybenzoësäure.

Monobromhydrin: Bildg. bei der Einwirkg. v. Brom u. Wasser auf Allylalkohol, BrH-Abspaltung daraus. Isidor Fink. 562.

Monobromresorcin, s. Bromresorcin.

Monochloräthylidenanilid: Zwischenproduct der Indolbildung aus Monochloraldehyd, resp. Dichloräther u. Anilin. Einwirkg. v. *p*-u. *o*-Toluidin. Bildg. d. betreff. Toluindole. J. Berlinerblau. 182—185.

— Bildg. bei der Einwkg. v. 1 Theil Bichloräther auf 2 Theile Anilin in verdünnter wässriger Lösung ($^1/_2$—$^3/_4$ Proc.). Darst. Reinigung. Eig. Zus. wahrscheinliche Polymerisation. Theoretisches. Aus diesem Körper bilden sich Spuren v. Indol nur b. d. Einwirkg. v. Ammoniak u. Destillation mit überhitztem Wasserdampf. Bei weiterer Einwirkg. v. Anilin auf denselben (2 : 1) entsteht Anilidoäthylidenanilid. J. Berlinerblau u. H. Polikiev. 187—189.

Monochloräthyliden-*p*-Toluid: Bildg. b. d. Einwirkg. v. Bichloräther auf *p*-Toluidin. Darst. Eig. Zus. Mit überschüssigem Anilin erhitzt gibt der Körper eine dunkel rothbraune Schmelze, aus der mit Wasserdampf gewöhnliches Indol überdestillirt. J. Berlinerblau u. H. Polikiev. 190—191.

Monochloraldehyd: Nachweis, dass sich beim Erhitzen desselben mit Anilin Indol bildet. J. Berlinerblau. 180—181.

Monochloressigsäure: Überführung in Harnsäure. J. Horbaczewski. 585—586.

Monomethyl-α-Resorcylsäuremethylester: Bildg. Eig. Zus. Heinrich Meyer. 429—430.

Mononitro-*m*-bromazobenzol: Bildg. aus *m*-Bromazobenzol. Eig. J. V. Janovsky. 54.

Mononitro-*p*-oxy-α-Phenylchinolin: Bildg. b. d. Einwirkg. v. Kaliumnitrit auf *p*-Amido-α-Phenylchinolin (neben Dioxy-α-Phenylchinolin u. *p*-Oxy-α-Phenylchinolin). Reinigung. Eig. Zus. H. Weidel. 126—127, 138.

N.

Natriumchlorid: Elektrische Leitfähigkeit desselben. Gustav Jäger. 727—730.

Natriumsalze: Nachweis durch Bromazobenzolsulfosäuren. J. V. Janovsky. 53—55.

— Resultatlose Versuche zur Bestimmung der elektromotorischen Verdünnungsconstante. Julius Miesler. 371.

Niaudet-Element, s. Kräfte, elektromotorische.

Nitrate: Vorkommen in den Pflanzen, Nachweis darin. Störung der Diphenylaminreaction durch Huminkörper. Beständigkeit derselben in den Pflanzen, Nachweis, dass der Nitratgehalt nicht auf Bildung in der Pflanze, sondern auf Zufuhr von aussen beruht. Hans Molisch. 238—241, 251—258.

Nitrite: Fehlen in den Pflanzen. Methode zum Nachweis derselben. Giftigkeit, Reduction durch lebende Parenchymzellen, bes. durch Wurzeln. Hans Molisch. 241—254.

***o*-Nitroazobenzol:** Darst. Eig., Bromirung. Bei der Reduction mit alkoholischem Kali entsteht neben wenig *o*-Amidoazobenzol ein Körper $C_{24}H_{18}NO_6$. Überführung in Monosulfosäure. Reduction mit NH_4SH zu *o*-Amidoazobenzol. J. V. Janovsky. 56—62.

***p*-Nitroazobenzol:** Sulfurirung. J. V. Janovsky. 60.

***o*-Nitroazobenzolsulfosäure:** Darst. aus *o*-Nitroazobenzol, Eig. Zus. Salze (K, Na, Ag). J. V. Janovsky. 61.

***p*-Nitroazobenzolsulfosäure:** Darst. aus *p*-Nitroazobenzol. J. V. Janovsky. 60.

Nitroazoxybenzol (?): Entstehung bei der Nitrirung des Azobenzols. Eig. Brom- und Nitroderivat. J. V. Janovsky. 62—63.

***m*-Nitrobenzaldehyd:** Physiologische Wirkung, Überführung in *m*-Nitrohippursäure durch den Thierkörper. N. Sieber und A. Smirnow. 89, 91—92.

***o*-Nitrobenzaldehyd:** Condensirung mit Rhodaninsäure zu *o*-Nitrobenzylidenrhodaninsäure. Stanislaus Bondzyński. 358—359.

— Physiologische Wirkung, Überführung in *o*-Nitrobenzoësäure durch den Thierkörper. N. Sieber und A. Smirnow. 89, 92—93.

***p*-Nitrobenzaldehyd:** Physiologische Wirkung, Überführung in *p*-nitrohippursauren Harnstoff durch den Thierkörper. N. Sieber und A. Smirnow. 89—91.

— Condensirung mit Rhodaninsäure zu *p*-Nitrobenzylidenrhodaninsäure. Stanislaus Bondzyński. 357.

Nitrobenzaldehyde: Über das Verhalten der drei isomeren im Thierkörper. Einleitung. Versuchsmethode. Physiologische Wirkung. *p*-Nitrobenzaldehyd erscheint nach der Verfütterung im Harn des Versuchshundes als *p*-nitrohippursaurer Harnstoff. *m*-Nitrobenzaldehyd als *m*-Nitrohippursäure, *o*-Nitrobenzaldehyd als *o*-Nitrobenzoësäure. Die gepaarten Schwefelsäuren treten in keinem Falle vermehrt im Harn auf. N. Sieber und A. Smirnow. 88—93.

***o*-Nitrobenzoësäure:** Auftreten im Harn nach Einnahme von *o*-Nitrobenzaldehyd. N. Sieber und A. Smirnow. 92—93.

***o*-Nitrobenzylidenrhodaninsäure:** Darst. Eig. Zus., saures Ba-Salz, Verseifung, Reduction mit Schwefelammonium (unter Verseifung) zu *o*-Amidosulfhydrylzimmtsäure, mit Eisenoxydul zu *o*-Amidobenzylidenrhodaninsäure. Stanislaus Bondzyński. 358—361.

***p*-Nitrobenzylidenrhodaninsäure:** Darst. Eig. Zus. Verseifung. Stanislaus Bondzyński. 357—358.

Nitro-*m*-bromazobenzol, s. Mononitro-*m*-bromazobenzol.

β-Nitrochinolin: Zugehörigkeit zur ana-Reihe. Julian Freydl. 582.

α-Nitro-*m*-Chlorchinolin: Schmelzp. Const. als α-Nitro-ana-chlorchinolin. Julian Freydl. 583.

Nitrodimethyl-α-Resorcylsäure: Darst. Eig. Zus. Salze (Cu, Pb, Ag), Reduction zu Amidosäure. Const. Heinrich Meyer. 430—435.

***m*-Nitrohippursäure:** Auftreten im Harn nach Einnahme von *m*-Nitrobenzaldehyd. N. Sieber und A. Smirnow. 91—92.

***p*-Nitrohippursäure:** Auftreten ihres Harnstoffsalzes im Harn nach Einnahme von *p*-Nitrobenzaldehyd. N. Sieber und A. Smirnow. 89—91.

Nitro-*p*-oxy-α-Phenylchinolin, s. Mononitro-*p*-oxy-α-Phenylchinolin.

Nitropyren: Darst. Rudolph Jahoda. 442—443.

Nitroresorcin: Bildung bei der Oxydation des Resazoins und Nitrosoresorcins mit H_2O_2. Edmund Ehrlich. 426—427.

Nitrosoresorcin: Oxydation zu Nitroresorcin. Edmund Ehrlich. 426—427.

Nitrosotrihydro-*o*-oxychinolinbenzcarbonsäure: Darst. Eig. Zus. E. Lippmann und F. Fleissner. 320.

Nitrosulfhydrylzimmtsäure: Entstehung bei der Nitrirung von Benzylidenrhodaninsäure, Eig. Zus. Na-Salz. Stanislaus Bondzyński. 355—356.

***o*-Nitrosulfhydrylzimmtsäure:** Darst. des Ba-Salzes? Stanislaus Bondzyńsky. 360.

***p*-Nitrosulfhydrylzimmtsäure (?):** Entstehung aus *p*-Nitrobenzylidenrhodaninsäure. Stanislaus Bondzyński. 358.

Nitroveratrumsäure: Überführung in Amidoveratrumsäure und in ein Dimethoxylchinolin. Guido Goldschmiedt. 343.

Normalbutyraldehyd: Über Condensation desselben. Darst. des Aldehyds durch Destillation eines Gemisches von buttersaurem und ameisensaurem Calcium. Condensation desselben mittelst einer wässerigen, gesättigten Lösung von Natriumacetat bei 110° im geschlossenen Rohre. Das Condensationsproduct wurde durch Destillation von dem unangegriffenen Aldehyd befreit und dann mit Wasserdampf destillirt (dabei blieb eine ölige, bräunliche Masse, die nicht weiter untersucht wurde); dasselbe erwies sich als der ungesättigte Aldehyd $C_8H_{14}O$, α-Äthyl-β-propylacroleïn. Eig. Zus., derselbe addirt ein Mol. Brom. Bessere Ausbeute an diesem Condensationsproduct wurde durch Erhitzen des Normalbutyraldehyds mit wässeriger Natronlauge erzielt (42·4 Procent). Das Product erwies sich mit dem vorigen identisch. Reduction des Körpers $C_8H_{14}O$ mittelst Eisenfeile und Essigsäure. Bildung von gesättigtem Aldehyd $C_8H_{16}O$ (Äthyl-*n*-butylacetaldehyd) und der entsprechenden gesättigten und ungesättigten Alkohole $C_8H_{18}O$ (Äthyl-*n*-Butyläthol) und $C_8H_{16}O$ (α-Äthyl-β-propylallylalkohol). Trennung der Körper durch fractionirte Destillation. Der gesättigte Aldehyd (Reinigung, Eig.) wurde oxydirt und lieferte dabei ein Keton (Äthylbutylketon) neben einer Säure $C_8H_{16}O_2$ (Ba-, Ag-Salz). Die beiden Alkohole wurden in die Essigester verwandelt, jedoch nicht genau getrennt. Zusammenfassung der Resultate. Theoretisches. G. A. Raupenstrauch. 108—119.

Nussöl, Fettsäure daraus, s. Fettsäuren.

Nussölsäure, identisch mit Mohnöl- und Hanfölsäure. K. Hazura und A. Friedreich. 158.
— s. auch Mohnölsäure.

O.

Öle: Anwendung des $KMnO_4$ zur Untersuch. derselben. K. Hazura, 270.
Ölsäure: Überführung in Schwefelölsäure durch Erhitzen mit Schwefel; Eig. des Türkischrothöls aus Ölsäure (s. auch Türkischrothöle). R. Benedict und F. Ulzer. 208—211, 214.
Ölsäuren, trocknende, über dieselben. (III. Abhandlung) 1. Mohnöl- und Nussölsäure, Oxydation derselben in alkal. Lösung mit Kaliumpermanganat, in beiden Fällen Bildg. v. Sativinsäure. Einwirkg. v. Brom. Bildg. derselben Producte wie aus Hanfölsäure, eines Tetrabromids u. eines zweifach gebromten Tetrabromids. Aus d. gleichen Verhalten d. Hanföl-, Mohnöl- u. Nussölsäure sowohl gegen Permanganat als auch gegen Brom, muss auf die Identität dieser 3 Verbindungen geschlossen werden. 2. Leinölsäure. Einwirkg. v. Kaliumpermanganat in verdünnter Lösung, Bildg. v. Sativinsäure, in concentrirterer Lösung Bildg. v. Sativinsäure (Eig. Zus. Ba-Salz, Acetylverbindg.) u. Linusinsäure. Darst. Reinigung Eig. Zus. Formel $C_{18}H_{36}O_8$, einbasisch. Acetyllinusinsäure aus Linusinsäure u. Essigsäureanhydrid, Eig. Zus. Säurezahl, Verseifungszahl, daraus der Schluss, dass sie 6 Hydroxyle enthält und daher als eine Hexaoxyfettsäure $C_{18}H_{30}(OH)_6O_2$, wahrscheinlich Hexaoxystearinsäure anzusprechen ist. Oxydirt man Leinölsäure in concentrirtester alkal. Lösung mit fein gepulvertem Kaliumpermanganat, so erhält man unter Sprengung des Molecüls nur Azelainsäure. Einwirkg. v. Brom auf Leinölsäure in Eisessig bei 0°. Bildg. eines 6fach gebromten Productes (Darst. Reinigung, Eig. Zus.), das sich mit dem Dibromhanfölsäuretetrabromid identisch erwies. Nachweis, dass auch bei Einwirkg. v. nur der halben Brommenge, die zur Bildg. eines Hexabromderivats nöthig ist, sich doch nur dieses u. etwa kein Tetrabromid bildet. Zink u. Salzsäure auf die alkohol. Lösung des Bromproducts aus Leinölsäure einwirkend, geben eine flüssige Säure mit der Jodzahl 229, woraus zu schliessen, dass Brom eliminirt, aber nicht durch Wasserstoff ersetzt wird u. die gebildete Säure der Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$ angehört. Diese letztere in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt liefert wahrscheinlich Linusinsäure. K. Hazura u. A. Friedreich. 156—164.
— Über dieselben. IV. Abhandlung. Einleitg. Oxydation der Sativinsäure durch $KMnO_4$ in alkalischer Lösung; Bildg v. Azelainsäure u. niederen Fettsäuren, Fehlen der Linusinsäure unter den Oxydationsproducten. Nachweis, dass bei der Bromirung der Leinölsäure nur Bromaddition, keine Substitution stattfindet (durch Best. des gebildeten BrH). Widerstandsfähigkeit des Hanfölsäuretetrabromids gegen Brom. Zus. und Jodzahl der Leinölsäure; dieselbe ist ein Gemisch von Linolsäure

$C_{18}H_{32}O_2$ und Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$. Darst. u. Eig. der Linolsäure. Oxydation zu Sativinsäure und Azelainsäure; Bromirung, dabei Bildg. von Linolsäuretetrabromid, Identität desselben mit Hanfölsäuretetrabromid. Historisches über die Säuren $C_nH_{2n-6}O_2$ Darst. der Linolensäure aus dem bei der Bromirung der Leinölsäure entstehenden Hexabromproduct, Eig. Jodzahl, Oxydation zu Linusinsäure; Bromirung, Bildg. von $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ (Linolensäurehexabromid), Identität desselben mit dem Dibromhanfölsäuretetrabromid aus Hanfölsäure und Leinölsäure. Zus. der trocknenden Ölsäuren. Verhalten ungesättigter Fettsäuren gegen $KMnO_4$ in alkalischer Lösung, Anlagerung von soviel Hydroxylen als freie Valenzen da sind; Anwendung des $KMnO_4$ zur qualitativen Untersuchung der Fette und Öle. K. Hazura. 260—270.

Önanthol: Einwirkg. v. Rhodanammonium auf dasselbe. Bildung zäher nicht isolirbarer Producte. Leon Brodsky. 36—37.

— Einwirkung von Glyoxal und NH_3. M. Karcz. 218.

Önanthylaldehyd, s. Önanthol.

Olivenöl: Eig. d. daraus dargestellten Türkischrothöls (s. Türkischrothöle). R. Benedict u. F. Ulzer. 208—210, 212—217.

— Fettsäure daraus, s. Fettsäuren.

Oliven-Türkischrothöl, s. Türkischrothöle.

Orthochinolinsulfosäure, s. *o*-Chinolinsulfosäure.

Oxaläthyl-Önanthylin: Bildung aus Glyoxal-Önanthylin und Bromäthyl. Eig. Zus. Platindoppelsalz. M. Karcz. 222—223.

Oxalmethyl-Önanthylin: Bildung aus Glyoxal-Önanthylin und Jodmethyl. Eig. Reactionen, Zus. Platindoppelsalz. Jodmethyladditionsproduct. M. Karcz. 221—222.

Oxalpropyl-Önanthylin: Bildung aus Glyoxal-Önanthylin u. Propylbromid, Eig. Zus. Platindoppelsalz. M. Karcz. 222—223.

Oxalsäure: Bildg. neben Kohlensäure u. Ameisensäure b. d. Oxydation d. Traubenzuckers mittelst Kaliumpermanganat. Alois Smolka. 8—26.

— Anwendung des Kaliumtetraoxalats zum Zurücktitriren d. Barytwassers bei CO_2-Bestimmungen in der Luft. Wilhelm Fossek. 275—278.

— Bildg. bei der Oxydation von Palmitinsäure. Max Gröger. 486—492.

***p*-Oxybenzoësäure:** Bildg. b. d. Einwirkg. v. schmelzendem Kali auf Tetrahydro-*p*-Oxy-α-Phenylchinolin. H. Weidel. 136—137.

β-Oxychinolin: Zugehörigkeit zur ana-Reihe. Julian Freydl. 582.

***o*-Oxychinolin:** Überführung in eine *o*-Oxychinolinbenzcarbonsäure durch CCl_4. Rückbildung daraus. E. Lippmann u. F. Fleissner. 311—312.

— Überführung in *o*-Oxychinolinkohlensäureäther durch Chlorameisensäureäther. Rückbildg. daraus. E. Lippmann. 439—441.

— mit flüssiger SO_2 im geschlossenen Rohre auf 220° erhitzt gibt keine Spur von Chinolin. G. v. Georgievics. 643.

***p*-Oxychinolin:** Überführung in *p*-Oxychinolinbenzcarbonsäure mit CCl_4. Rückbildung daraus. E. Lippmann u. F. Fleissner. 322, 325.

— Darst. aus *p*-Chinolinsulfosäure. Georg v. Georgievics. 578—579.

p-**Oxychinolin** liefert eine schön krystallisirende additionelle Verbindung mit doppelt kohlensaurem Kali. G. v. Georgievics. 640 (Anmerkung).

— mit SH_2O_4 erhitzt wird nicht sulfurirt, sond. oxydirt. G. v. Georgievics. 642.

o-**Oxychinolinbenzcarbonsäure:** Darst. aus *o*-Oxychinolin mit CCl_4 (Isomerie mit d. mittelst flüssiger CO_2 erhaltenen Säure), Eig. Rückbildung von *o*-Oxychinolin bei Einwirkg. von KHO und Äthyljodid, Oxydation zur Chinolinsäure. Const. Überführuug durch Brom in Bibromoxychinolin, Stellung der Carboxylgruppe. Reduction mit Zinn und HCl zu Tetrahydro-*o*-Oxychinolinbenzcarbonsäure. E. Lippmann und F. Fleissner. 311—317.

p-**Oxychinolinbenzcarbonsäure:** Darst. aus *p*-Oxychinolin und CCl_4, Eig. Zus.Salze (Ag, Ba, Ca), Chlorhydrat, Chloroplatinat, Überführung in *p*-Oxychinolin durch Zinn und HCl, Oxydation zu Chinolinsäure, Const. E. Lippmann und F. Fleissner. 322—326.

Oxychinolincarbonsäureäther entsteht nicht bei der Einwirkg. von Chlorameisensäureäther auf *o*-Oxychinolin. E. Lippmann. 439—441.

Oxychinolincarbonsäuren: Über die Synthese derselben. Einleitg. Isomerie der aus *o*-Oxychinolin und CCl_4 entstehenden Oxychinolincarbonsäure mit der aus *o*-Oxychinolin mit flüssiger CO_2 entstehenden. Darst. der Säure aus *o*-Oxychinolin und CCl_4, Eig., Rückbildung von *o*-Oxychinolin bei der Einwirkung von KHO und Äthyljodid. Oxydation durch alkalisches $KMnO_4$ zu Chinolinsäure (Schmelzp., CO_2-Abspaltung, Überführung in Nicotinsäure, Ag- und saures K-Salz. Krystallform des letzteren nach Messung von Schrauf). Const. Einwirkg. von Brom; Überführung in das Bibromoxychinolin von O. Fischer und Skraup. Stellung der Carboxylgruppe. Reduction mit Zinn und HCl zu Tetrahydro-*o*-Oxychinolinbenzcarbonsäure; Krystallform d. letzteren (Hockauf), Eig. Zus. Chlorhydrat, Sulfat, Acetat, Nitrosoverbindung, Äthyltrihydro-*o*-oxychinolinbenzcarbonsäure (Eig. Zus. Krystallform [Hockauf] Jodhydrat). Darst. einer *p*-Oxychinolinbenzcarbonsäure aus *p*-Oxychinolin und CCl_4, Eig. Zus. Salze (Ag, Ba, Ca), Chlorhydrat, Chloroplatinat. Überführung in *p*-Oxychinolin durch Einwirkg. von Zinn und HCl. Oxydation zu Chinolinsäure, Const. E. Lippmann und F. Fleissner. 311—326.

Oxychinolinkohlensäureäthyläther: Über denselben. Bildg. bei der Einwirkg. von Chlorameisensäureäther mit und ohne Natrium auf *o*-Oxychinolin, Darst. Eig. Zus., Chloroplatinat, Rückverwandlung in *o*-Oxychinolin durch kochende Natronlauge, conc. HCl oder Zinn und HCl, Unveränderlichkeit beim Erhitzen auf 200° im Einschmelzrohr. E. Lippmann. 439—441.

β-Oxycinchoninsäure, aus β-Sulfo-od. *p*-Sulfocinchoninsäure in der Kalischmelze. Identificirung (identisch auch mit Xanthochinsäure). G. v. Georgievics. 646.

α-Oxy-Pyα-B_4-Dichinolyl: Darst. durch Schmelzen der betr. Sulfosäure mit Ätzkali. Reinigung. Eig. Zus. H. Weidel. 144.

Oxyhämoglobin, Absorption von Sauerstoff bei der Spaltung in Eiweiss u. Hämatin in alkalischer u. verd. schwefelsaurer Lösung. Beschreibung der Versuche. Resultate (s. auch Hämoglobin). Max Lebensbaum. 168—173, 176—179.

***p*-Oxy-α-Phenylchinolin:** Bildg. bei der Einwirkg. von Kaliumnitrit auf *p*-Amido-α-Phenylchinolin (neben Dioxy-α-Phenylchinolin u. Mononitro-*p*-Oxy-α-Phenylchinolin). Reinigung. Eig., Zus., HCl-Verbindg. Platindoppelsalz. Oxydation mittelst Chromsäure, Bildg. v. Chinaldinsäure. Reduction mittelst Zinkstaub, Bildg. v. α-Phenylchinolin. Einwirkg. v. nascirendem Wasserstoff, Bildg. v. Tetrahydro-Oxy-α-Phenylchinolin. Überführung d. letzteren durch schmelzendes Kali in Paraoxybenzoësäure. Daraus Constitution. H. Weidel. 126—138.

Oxyresazoin: Bildg. bei der Oxydation des Resazoins, Eig. Zus. Reduction zu einem Körper $C_{18}H_{16}N_2O_7$. Edmund Ehrlich. 426—428.

Oxysäuren: Bestimmung der Hydroxylgruppen darin, durch Acetylirung u. Bestimmung der Säurezahl u. der Verseifungszahl in der acetylirten Säure. Beispiel: Dioxystearinsäure. R. Benedikt u. F. Ulzer. 44—45.

Oxystearinsäure: Entstehung aus d. Oxystearinschwefelsäure d. Türkischrothöls beim Kochen mit Säuren. R. Benedikt u. F. Ulzer. 213—215.

Oxystearinschwefelsäure: Entstehung aus Ölsäure bei der Darstellung v. Türkischrothöl aus Ölsäure oder Olivenöl, Spaltung durch Säuren, Verhalten gegen Wasser. R. Benedikt u. F. Ulzer. 213—215.

Oxystearinsulfosäure, s. Sulfooxystearinsäure.

Oxyvaleriansäure: Bildg. einer neuen bei der Oxydation von Palmitinsäure mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung, Eig. Zus., Ag- und NH_4-Salz. Max Gröger. 493—497.

Ozon: Bestimmung des Siedepunktes desselben und der Erstarrungstemperatur des Äthylens. Eig. des flüssigen Ozons, Siedep. Explosion desselben mit Äthylengas. Eig. des festen Äthylens, Schmelzp. K. Olszewski. 69—72.

P.

Palmitinsäure: Über die Oxydationsproducte derselben mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Reinigung des Palmitinsäure. Die Menge der nach der Oxydation vorhandenen unlöslichen Säuren ist um so kleiner, je mehr Permanganat angewendet wurde, und bei gleicher Permanganatmenge, je verdünnter die Lösung war. Bei der Oxydation mit conc. $KMnO_4$-Lösung entstehen CO_2, Oxalsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure; mit unzureichenden $KMnO_4$-Mengen neben unveränderter Palmitinsäure Buttersäure, Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Propylendicarbonsäure (?). Mit verdünnter $KMnO_4$-Lösung entstehen neben unveränderter Palmitinsäure eine Dioxypalmitinsäure (Eig. Zus. Pb-Salz) und eine kohlenstoffärmere nicht homogene unlösliche

Säure, dann Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure, Oxalsäure, Adipinsäure und eine neue Oxyvaleriansäure (Eig. Zus. Ag- u. NH_4-Salz). Max Gröger, 484—497.

Papaveraldin: Const. Guido Goldschmiedt, 342.

— Bildg. aus Papaverin, Beständigkeit gegen alkoholisches Kali. Guido Goldschmiedt. 511—512, 524.

Papaverin: Const. Guido Goldschmiedt. 342.

— Untersuchungen über dasselbe. (V. Abhandlung.) Formel desselben. Oxydation des Chlorhydrats mit $KMnO_4$ in neutraler Lösung; Bildung von Oxalsäure, Hemipinsäure, Veratrumsäure, von Spuren einer nicht untersuchten über 300° schmelzenden Säure, Papaveraldin, Dimethoxylcinchoninsäure und Hemipinisoimid. Eig. des letzteren. Identität mit einer früher bei Oxydation des Papaverins in schwefelsaurer Lösung erhaltenen Substanz, Zus., Ueberführung in Hemipinsäure unter NH_3-Abspaltung (Schmlzp. der Hemipinsäure). Discussion der Bildg. des Hemipinisoimids bei der Papaverinoxydation. Isomerie mit dem Opianoxymsäureanhydrid und Hemipinimid Liebermanns, K-Verbindung, Const., Verhalten gegen Reductionsmittel. Eig. der Dimethoxylcinchoninsäure, Salze, Chlorhydrat, Platindoppelsalz; Verhalten beim Erhitzen (Bildung von Dimethoxylchinolin neben CO_2), Ueberführung durch JH in Dioxycinchoninsäure (Eig. Zus., von Skraup's Regeln abweichende Farbenreactionen, Salze). Beständigkeit des Papaveraldins gegen conc. alkoholisches KHO. Discussion des abweichenden Verhaltens von Papaveraldin und Py-3-Phenolchinolin in der Kalischmelze. Salze des Dimethoxylchinolins aus Papaverin (Chlorhydrat, Pikrat, Chromat), Const., Verschiedenheit von dem aus Veratrumsäure; Vorgänge bei der Kalischmelze des Papaverins (Bildg. von Protocatechusäure aus dem Chinolinkern?). Guido Goldschmiedt. 510—528.

Paraamido-α-Phenylchinolin, s. *p*-Amido-α-Phenylchinolin.

Parachinolinsulfosäure, s. *p*-Chinolinsulfosäure.

Paraoxybenzoësäure, s. *p*-Oxybenzoësäure.

Paraoxychinolin, s. *p*-Oxychinolin.

Paraoxy-α-Phenylchinolin, s. *p*-Oxy-α-Phenylchinolin.

Parasulfocinchoninsäure, s. β-Sulfocinchoninsäure.

Petroleum, s. Roherdöl.

Pfirsichkernöl, Fettsäure daraus, s. Fettsäuren.

Pflanzen: Ueber einige Beziehungen zwischen anorganischen Stickstoffsalzen und der Pflanze (s. Stickstoffsalze, anorganische). Hans Molisch. 237—259.

α-Phenylchinolin, Bildg. b. d. Reduction von Dioxy-α-Phenylchinolin u. v. *p*-Oxy-α-Phenylchinolin mittelst Zinkstaub. Eig. Zus. Ueberführung durch Oxydation in Chinaldinsäure. H. Weidel, 129, 133—134.

Phenylhydrazin: Verhalten zu Thiohydantoin. Rudolf Andreasch. 422.

Phenylisoäthylalkohol. Siedep. 202°—204°, Bildg. beim Kochen von α-Chloräthylbenzol in essigsaurer Lösung mit Silberacetat u. Verseifen

des zuerst entstandenen Essigäthers (dabei entsteht keine Spur des normalen Phenyläthylalkohols). Der Isoalkohol wurde durch Oxydation in Acetophenon übergeführt. Julian Schramm. 102—103.

Phtalyldinitro-*p*-benzidin, s. Dinitrophtalyl-*p*-benzidin.

Pikraminsäure: Über einige Salze derselben. Darst. Eig. Zus. ihres Na-, Mg-, Zn-, Cd-, Quecksilberoxydul-, Quecksilberoxyd-, Pb-, Mn-, Co- und Ni-Salzes. Alois Smolka. 391—398.

Piperonylsäure: Entstehung bei der Oxydation des Cubebins. C. Pomeranz, 467—469.

Planté-Accumulator, s. Kräfte, elektromotorische.

Platinchlorid: Concentrationsstrom. Julius Miesler, 369—370.

Potentialdifferenzen: Notiz über die Zerlegung der elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente in ihre Potentialdifferenzen (s. Elemente, galvanische). James Moser. 508—509.

Processe, nicht umkehrbare elektrolytische: Ueber einen von Prof. Pebal vermutheten thermochemischen Satz, betreffend dieselben. Einleitung. Historisches. Pebal's Anschauungen über die Anwendung des Helmholtz'schen Satzes über die secundäre Wärmeentwicklung in galvanischen Elementen auf solche, in denen nicht umkehrbare Vorgänge sich abspielen, durch Ersetzung der letzteren durch ideale umkehrbare Processe. Ideale Vorgänge, durch welche nicht umkehrbare Gasentbindungen ersetzt werden können. Die wirklich auftretende secundäre Wärme muss dann um einen wesentlich von der Natur des entwickelten Gases abhängigen Betrag kleiner sein als die dem idealen Process entsprechende. Berechnung dieser Differenz für mehrere einfache Zersetzungszellen auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmaterials. Discussion der Resultate. Erklärungsversuche für die unerwartete Höhe dieser Differenzen. Aufgaben künftiger Forschung. Ludwig Boltzmann. 230—236.

Propionsäure, Ameisensäure u. Essigsäure: Löslichkeitsbestimmung der Kalk- u. Barytsalze derselben (s. Kalksalze). E. v. Krasnicki. 595—606.

Propylendicarbonsäure (?): Bildg. bei der Oxydation der Palmitinsäure. Max Gröger. 489.

Propyl-Glyoxalönanthylin, s. Oxalpropyl-Önanthylin.

Protocatechusäure: Bildg. aus dem Chinolinkern des Papaverins in der Kalischmelze. Guido Goldschmiedt. 526—527.

Pyren: Nitrirung desselben. Rudolf Jahoda. 442—443.

— s. auch Pyrenolin und Diamidopyren.

Pyrenolin: Ueber dasselbe. Nitrirung des Pyrens mit HNO_3, Bildg. von Dinitropyren (Eig.) neben Mononitropyren. Einwirkung von Nitrobenzol, Glycerin und H_2SO_4 auf salzsaures Amidopyren; Reinigung des dabei entstehenden Pyrenolins, Eig. Zus. Chlorhydrat, Platindoppelsalz, Sulfat, Pikrat, Jodmethylat, Const., Oxydation mit $KMnO_4$ (Eig. der dabei entstehenden Säure). Rudolf Jahoda. 442—448.

Pyridanthrilsäure: Constitution. H. Weidel und J. Wilhelm. 200.

Pyroinuline: Darst. Eig. Zus. M. Hönig und St. Schubert. 537—547.

Q.

Quecksilberchlorid: Fehlen des Concentrationsstroms. Julius Miesler. 370.

R.

Resazoin und Resorufin: Über dieselben. Vorschlag Dr. Benedikt's das Diazoresorcin Weselsky's (Azoresorcin nach Brunner u. Krämer) Resazoïn, das Diazoresorufin (Azoresorufin) Resorufin zu nennen. Oxydation des Resazoïns mit H_2O_2; Bildg. v. Oxyresazoin (Eig. Zus.) und wenig Nitroresorcin, letzteres wahrscheinlich aus einer Verunreinigung des Resazoins stammend. Oxydation des Nitrosoresorcins zu Nitroresorcin mit H_2O_2. Bildg. von Oxyresazoïn bei der Oxydation des Resazoïns mit $KMnO_4$. Reduction des Oxyresazoïns zu einem Körper $C_{18}H_{16}N_2O_7$ (Eig. Zus.). Edmund Ehrlich. 425—428.

Resorcin: Über Bromderivate desselben. Darst. der Monobrom-α-dioxybenzoësäure, Überführung in Monobromresorcin durch kochendes Wasser. Eig. des letzteren, Zus. Überführung in Tribromresorcin, Überführung in ein fluorescirendes Harz unter Abspaltung alles Broms als BrH durch Wasser bei 250°, Einwirkung verschiedener Reagentien, Überführung in Resorcin und α-Dioxybenzoësäure durch $KHCO_3$ und $SnCl_2$. Darst. eines Dibromresorcins durch Bromirung von Resorcin in Eisessig oder CS_2, Eig. Zus. Überführung im Tribromresorcin, Überführung in α-Dioxybenzoësäure durch $KHCO_3$ und $SnCl_2$, Bromabspaltung durch Wasser. Möglichkeit der Identität des α- und β-Dibromresorcins. Schmelzp. derselben. Josef Zehenter. 293—298.

— s. Resazoïn.

Resorcinharze: Bildg. eines denselben verwandten Körpers bei der trockenen Destillation des dimethyl-α-resorcylsauren Kalks. Heinrich Meyer. 435—438.

α-Resorcylsäure, s. sym-Dioxybenzoësäure.

Resorufin, s. Resazoïn.

Rhodanammonium: Über die Einwirkung desselben auf Aldehyde (s. auch Aldehyde). Leon Brodsky. 27—40.

Rhodaninsäure: Condensirung mit *p*- und *o*-Nitrobenzaldehyd. Stanislaus Bondzyński. 357—359.

Ricinolsäure: Überführung in Ricinolschwefelsäure bei der Türkischrothölbereitung aus Ricinusöl, Rückbildung daraus. R. Benedikt u. F. Ulzer. 215—216.

Ricinolschwefelsäure: Vorkommen im Ricinus-Türkischrothöl, Spaltung durch kochende Säuren. R. Benedikt u. F. Ulzer. 214—217.

Ricinusöl: Eig. des daraus dargestellten Türkischrothöls (s. Türkischrothöle). R. Benedikt u. F. Ulzer. 214—217.

— Fettsäure daraus, s. Fettsäuren.

Ricinusölsäure, s. Ricinolsäure.

Ricinus-Türkischrothöl, s. Türkischrothöle.

Roherdöl: Über das Vorkommen alkaloidartiger Basen im galizischen Roherdöle. Historisches. Abscheidung der Basen, Eig. derselben und des Platindoppelsalzes (Analyse des letzteren, welche Abwesenheit des Sauerstoffs beweist), Reactionen der Basen. Zugehörigkeit zu den Alkaloiden. Franz X. Bandrowski. 224—226.

Rohrzucker: Darst. aus der Sojabohne. Th. Morawski u. J. Stingl. 82—84.

Rüböl, Fettsäure daraus, s. Fettsäuren.

S.

Saccharose, s. Rohrzucker.

Säure $C_8H_{16}O_2$, durch Oxydation des Äthyl-*n*-butylacetaldehyds (neben Äthylbutylketon) Ba-, Ag-Salz. G. A. Raupenstrauch. 115—117.

— $C_7H_{10}O_4$: Bildg. bei der Einwirkg. von NH_3 auf Bromcitracon-*p*-bromanil, Eig. Pb- und Ag-Salz. Th. Morawski u. J. Klaudy. 403—406.

— mit violetter Eisenreaction: Bildg. bei der trockenen Destillation des dimethyl-α-resorcylsauren Kalks. Eig. Heinrich Meyer. 435—437.

— aus Pyrenolin: Darst. Eig. Rudolf Jahoda. 448.

— aus Papaverin: Bildg. bei der Oxydation. Eig. Guido Goldschmiedt. 511.

Salpeter, s. Nitrate.

Salpetersäure: Störung des Nachweises derselben mittelst Diphenylamin durch Huminkörper. Hans Molisch. 239—240.

Salze, neutrale: Über die elektrische Leitungsfähigkeit ihrer Lösungen (s. Leitungsfähigkeit, elektrische). Gustav Jäger. 721—724.

Salzlösungen: Über die relativen Eigenschaften der molecularen elektrischen Leitungsfähigkeiten derselben (s. Leitungsfähigkeiten, moleculare elektrische). Gustav Jäger. 725—733.

Sarkosin: Überführung in Methylhydantoïn u. Methylharnsäure. J. Horbaczewski. 586—590.

Sativinsäure, Darst., Reinigung, Zus., welche jetzt im Einklange mit der Formel der Hanfölsäure zu $C_{18}H_{36}O_6$ gefunden wurde. Durch Reduction mittelst HJ und nachheriges Behandeln mit Zink u. HCl in alkoholischer Lösung wird aus Sativinsäure eine Fettsäure erhalten, die bei 69·5 bis 70·5° schmilzt, die Säurezahl 20·3 zeigt (daraus Moleculargewicht 276), also wohl mit Stearinsäure identisch ist. Sativinsäure gibt ein Tetraacetylproduct (Darst. Eig. Zus.), woraus zu schliessen, dass dieselbe vier Hydroxyle enthält und daher als eine Tetraoxyfettsäure, wahrscheinl. als Tetraoxystearinsäure anzusprechen ist. K. Hazura. 152 bis 155.

— Bildg. b. d. Einwirkg. v. Kaliumpermanganat auf Mohnöl- und Nussölsäure in alkalischer Lösung u. bei der gleichen Behandlung v. Leinölsäure in verdünnter u. concentrirter alkal. Lösung, in letzterem Falle neben Linusinsäure. K. Hazura u. A. Friedreich. 156—157, 158 bis 160.

Sativinsäure: Oxydation derselben. Überführung in Azelaïnsäure und niedere Fettsäuren ohne Bildg. v. Linusinsäure. Bildg. bei der Oxydation der Linolsäure. K. Hazura. 261—262, 265.

Sauerstoff: Über das Absorptionsspectrum des flüssigen u. der verflüssigten Luft. Wellenlängen der Banden des flüssigen Sauerstoffes. Auffindung derselben unter den tellurischen Linien des Sonnenspectrums. Flüssige von H_2O und CO_2 freie Luft zeigt nur die Sauerstoffbanden. K. Olszewski. 73—77.

— Berechnung neuer Spectrallinien desselben. Ant. Grünwald. 657—712.

— **activer:** Vorkommen in den Pflanzen. Methoden zum Nachweis. Hans Molisch. 241—248.

Schenek und Farbaky-Accumulator, s. Kräfte, elektromotorische.

Schwefel, Wirkg. von Schwefelkohlenstoff auf denselben, wenn er durch Zersetzung von H_2S entstanden und mit Arsensulfiden gemengt ist. B. Brauner und F. Tomiček. 615—616. (Anm.)

Schwefelkohlenstoff, Wirkung desselben auf ein Gemenge von Arsensulfiden und Schwefel, der durch Zersetzung von H_2S entstanden ist. B. Brauner u. F. Tomiček. 615—616. (Anm.)

Schwefelölsäure: Darst. durch Erhitzen von Ölsäure mit Schwefel. Eig. Zus. Oxydation. R. Benedikt u. F. Ulzer. 210—211.

Schwefelsäure, über die Einwkg. derselben auf Chinolin (s. Chinolin). G. v. Georgievics. 639—646.

Schwefelwasserstoff, über die Einwkg. desselben auf Arsensäure (s. Arsensäure). B. Brauner u. F. Tomiček. 607—625.

Sensibilisirung, optische: Notiz über Verstärkung photoelektrischer Ströme durch dieselbe. James Moser. 373.

Sesamöl, Fettsäure daraus, s. Fettsäuren.

Siedepunkt: Über den höchsten Siedepunkt der Flüssigkeiten. Verhalten der Spannungen und Elasticitätscoëfficienten der Flüssigkeiten u. Gase in der Nähe des kritischen Punktes. Existenz eines Punktes, wo eine Flüssigkeit unter dem Druck ihres Dampfes nicht bestandfähig ist; Definition des höchsten Siedepunktes. C. Puschl. 338—341.

Silberacetat: Elektromotorische Verdünnungsconstante. Julius Miesler. 193.

— Elektrische Leitfähigkeit desselben. Gustav Jäger. 721—724.

Silbernitrat: Elektromotorische Verdünnungsconstante. Julius Miesler. 194.

— Elektromotorische Verdünnungsconstante in alkoholischer Lösung. Julius Miesler. 372.

— Elektrische Leitfähigkeit desselben. Gustav Jäger. 721—724.

Silbersalze: Die elektromotorischen Verdünnungsconstanten derselben (s. Verdünnungsconstanten). Julius Miesler. 193—196.

— Elektromotorische Verdünnungsconstanten in alkoholischer Lösung. Julius Miesler. 372.

Silbersulfat: Elektromotorische Verdünnungsconstante. Julius Miesler. 194.

— Elektrische Leitfähigkeit desselben. Gustav Jäger. 721—724.

Silicium: Vorkommen einer Gruppe von Si-Linien in C-Spectrum. Zugehörigkeit derselben zum primären Element *b*. Anton Grünwald. 694—696.

Smee-Element, s. Kräfte, elektromotorische.

Sojabohne: Über die Natur der Zuckerarten derselben. Methode der Reinigung u. Trennung derselben in reichliche Mengen Rohrzucker u. einen nicht krystallisirenden Zucker. (Eig. des Letzteren.) Th. Morawski u. J. Stingl. 82—84.

— Über das Fett derselben. Reinigung. Eig. (Dichte, Verseifungszahl, Jodzahl, unverseifbare Bestandtheile, freie Fettsäuren, Schmelzp. etc.). Zugehörigkeit zu den halbtrocknenden Ölen. Th. Morawski u. J. Stingl. 85—87.

Sonnenspectrum: Die Bänder α und δ in demselben stammen vom Sauerstoff d. Atmosphäre. K. Olszewski. 74—77.

Spectralanalyse, mathematische, des Magnesiums u. d. Kohle. Einleitung. Kriterien d. primären Elemente *a* (Coronium), *b* (Helium) u. *c*. Begriff u. Eigenschaften d. Atome. Entstehg. u. Begriff d. Knoten- oder Verzweigungsstrahlen. Benützte Beobachtungen. Discussion d. Magnesium- u. d. Kohlespectrums. Eintheilung der Mg-Linien in vier Gruppen, die dem Helium, dem primären Elemente *c* u. zwei condensirten Modificationen d. Elements *b* angehören. Eintheilung d. Kohlenstofflinien in fünf Gruppen, die vier Modificationen des Elements *b* und einer von *c* angehören. Berechnung neuer Sauerstoff-, Wasserstoff- u. Wasserlinien. Vorkommen des Elements *c* im Stickstoff. Einfluss der Bestandtheile eines chem. Elements auf die Intensität einzelner Linien der Componenten. Vorkommen einer Gruppe von Si-Linien im C-Spectrum, Zugehörigkeit derselben zum primären Element *b*. Zugehörigkeit der Heliumlinie D_3 zum Element *b*. Anton Grünwald. 650—712.

Spectraluntersuchungen über die Energie der Einwirkg. v. Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe (s. Kohlenwasserstoffe, aromatische). Julian Schramm u. Ignaz Zakrzewski. 299—309.

Spectrum, s. Spectralanalyse.

Stärke: Darst. einer löslichen desorganisirten Modification der gewöhnlichen Stärke aus Cetraria islandica (Flechtenstärke). Eig. M. Hönig u. St. Schubert. 460—464.

Stearinsäure: Bildg. wahrscheinlich aus Sativinsäure (Tetraoxystearinsäure) durch Reduction mit HJ u. nachherige Behandlung der jodirten Säure mit Zink u. Salzsäure in alkohol. Lösung. K. Hazura. 152—153.

Stickstoff: Fehlen von Stickstoffbändern im Absorptionsspectrum der flüssigen Luft. K. Olszewski. 75—76.

— Nachweis des primären Elements *c* in demselben. Anton Grünwald. 662.

Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose in neutraler Lösung.

Von Alois Smolka.

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1886.)

Beim Vermischen der Lösungen von Kaliumpermanganat und Glukose findet in kurzer Zeit eine Reaction statt. Über die dabei auftretenden Oxydationsproducte sucht man in der chemischen Literatur vergebens nach Aufklärung; mir wenigstens ist nur eine Angabe bekannt, die auf diesen Gegenstand Bezug hat. Dieselbe besagt, dass die genannten Körper auf einander nicht einwirken, stammt aus früherer Zeit, rührt von Monier[1] her und ist offenbar unrichtig.

Darnach schien es mir nicht überflüssig, die Veränderungen zu studiren, welche eine so gewöhnliche Substanz wie der Traubenzucker unter dem oxydirenden Einflusse von Kaliumpermanganat erleidet; vorerst wurde die Reaction in neutraler Lösung ausgeführt; da aber von vornherein abzusehen ist, dass die bei dieser Oxydation auftretenden Producte in erster Reihe von der Menge des angewandten Permanganates auf dieselbe Quantität von Zucker abhängig sein werden, richtete ich meine Versuche dergestalt ein, dass ich den Traubenzucker mit $KMnO_4$ zunächst bis zur deutlichen und bleibenden Rothfärbung der Flüssigkeit behandelte; sodann wurden die Mengen des Oxydationsmittels successive verringert und die sich ergebenden Producte jedesmal quantitativ untersucht. Dieser etwas zeitraubenden Arbeit unterzog ich mich in der Absicht, um den jeweilig sich abspielenden Process durch eine wahrscheinliche Formelgleichung zum Ausdrucke bringen zu können; selbstredend

[1] Gmelin-Kraut's Handb. d. organ. Chemie. Band IV, pag. 748.

musste auch der Manganniederschlag, der nach Einwirkung des Kaliumpermanganates übrigblieb, analysirt und in Rechnung gebracht werden.

Die verarbeitete Glukose und das Kaliumpermanganat wurden als sogenannt „chemisch rein" bezogen; indessen erwiesen sie sich nicht als solche. Der Traubenzucker enthielt ausser 2·36% H_2O 1·49% Nichtzucker (organisch), so dass sein thatsächlicher Gehalt an Glukose zu 96·15% nach der Fehling'schen Methode bestimmt wurde. Die in dieser Abhandlung angeführten Gewichte von Traubenzucker bedeuten chemisch reine Glukose. Das Kaliumpermanganat ergab einen Gehalt von 34·01% Mn und 25·35% K gegen 34·83% Mn und 24·68% K, wie von der Theorie verlangt wird. Der Kaliumüberschuss in dem $KMnO_4$ ist insofern von Belang, als aus ihm wenigstens theilweise erklärlich ist, warum in der folgenden Arbeit fast stets mehr K in den Oxydationsproducten gefunden worden ist, als dem Verhältniss zu der theoretischen Menge derselben im $KMnO_4$ entspricht.

Die Concentration der Lösungen der Glukose und des $KMnO_4$ wurde derart gewählt, dass 1 CC. 0·04 Grm. Substanz enthielt; ein anderes Lösungsverhältniss, welches einmal angewendet wurde, ist in dem betreffenden Capitel angeführt.

I. Oxydation von Glukose mit Kaliumpermanganat bis zur deutlichen Rothfärbung in Kochhitze.

Bei Zusatz von heisser Chamäleonlösung zu einer kochenden Lösung von Glukose findet sehr bald eine stürmische Reaction statt; unter lebhafter CO_2-Entwicklung entfärbt sich die Chamäleonlösung und scheidet einen voluminösen, braunen Niederschlag aus. Aus dem Grunde erscheint es geboten, die Chamäleonlösung in kleinen Portionen zuzusetzen und mit einem neuen Zusatz so lange zu warten, bis die CO_2-Entwicklung aufgehört hat, denn sonst überschäumt der ganze Kolbeninhalt.

A. Auf 0·989 Grm. Glukose wurden bis zur völligen Oxydation 6·980 Grm. $KMnO_4$ verbraucht. Nach dem Abfiltriren von dem braunen Niederschlage wurde letzterer gut mit heissem Wasser (unter Absaugen mit der Wasserluftpumpe) gewaschen

Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose in neutraler Lösung.

Von Alois Smolka.

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1886.)

Beim Vermischen der Lösungen von Kaliumpermanganat und Glukose findet in kurzer Zeit eine Reaction statt. Über die dabei auftretenden Oxydationsproducte sucht man in der chemischen Literatur vergebens nach Aufklärung; mir wenigstens ist nur eine Angabe bekannt, die auf diesen Gegenstand Bezug hat. Dieselbe besagt, dass die genannten Körper auf einander nicht einwirken, stammt aus früherer Zeit, rührt von Monier[1] her und ist offenbar unrichtig.

Darnach schien es mir nicht überflüssig, die Veränderungen zu studiren, welche eine so gewöhnliche Substanz wie der Traubenzucker unter dem oxydirenden Einflusse von Kaliumpermanganat erleidet; vorerst wurde die Reaction in neutraler Lösung ausgeführt; da aber von vornherein abzusehen ist, dass die bei dieser Oxydation auftretenden Producte in erster Reihe von der Menge des angewandten Permanganates auf dieselbe Quantität von Zucker abhängig sein werden, richtete ich meine Versuche dergestalt ein, dass ich den Traubenzucker mit $KMnO_4$ zunächst bis zur deutlichen und bleibenden Rothfärbung der Flüssigkeit behandelte; sodann wurden die Mengen des Oxydationsmittels successive verringert und die sich ergebenden Producte jedesmal quantitativ untersucht. Dieser etwas zeitraubenden Arbeit unterzog ich mich in der Absicht, um den jeweilig sich abspielenden Process durch eine wahrscheinliche Formelgleichung zum Ausdrucke bringen zu können; selbstredend

[1] Gmelin-Kraut's Handb. d. organ. Chemie. Band IV, pag. 748.

musste auch der Manganniederschlag, der nach Einwirkung des Kaliumpermanganates übrigblieb, analysirt und in Rechnung gebracht werden.

Die verarbeitete Glukose und das Kaliumpermanganat wurden als sogenannt „chemisch rein" bezogen; indessen erwiesen sie sich nicht als solche. Der Traubenzucker enthielt ausser 2·36% H_2O 1·49% Nichtzucker (organisch), so dass sein thatsächlicher Gehalt an Glukose zu 96·15% nach der Fehling'schen Methode bestimmt wurde. Die in dieser Abhandlung angeführten Gewichte von Traubenzucker bedeuten chemisch reine Glukose. Das Kaliumpermanganat ergab einen Gehalt von 34·01% Mn und 25·35% K gegen 34·83% Mn und 24·68% K, wie von der Theorie verlangt wird. Der Kaliumüberschuss in dem $KMnO_4$ ist insofern von Belang, als aus ihm wenigstens theilweise erklärlich ist, warum in der folgenden Arbeit fast stets mehr K in den Oxydationsproducten gefunden worden ist, als dem Verhältniss zu der theoretischen Menge derselben im $KMnO_4$ entspricht.

Die Concentration der Lösungen der Glukose und des $KMnO_4$ wurde derart gewählt, dass 1 CC. 0·04 Grm. Substanz enthielt; ein anderes Lösungsverhältniss, welches einmal angewendet wurde, ist in dem betreffenden Capitel angeführt.

I. Oxydation von Glukose mit Kaliumpermanganat bis zur deutlichen Rothfärbung in Kochhitze.

Bei Zusatz von heisser Chamäleonlösung zu einer kochenden Lösung von Glukose findet sehr bald eine stürmische Reaction statt; unter lebhafter CO_2-Entwicklung entfärbt sich die Chamäleonlösung und scheidet einen voluminösen, braunen Niederschlag aus. Aus dem Grunde erscheint es geboten, die Chamäleonlösung in kleinen Portionen zuzusetzen und mit einem neuen Zusatz so lange zu warten, bis die CO_2-Entwicklung aufgehört hat, denn sonst überschäumt der ganze Kolbeninhalt.

A. Auf 0·989 Grm. Glukose wurden bis zur völligen Oxydation 6·980 Grm. $KMnO_4$ verbraucht. Nach dem Abfiltriren von dem braunen Niederschlage wurde letzterer gut mit heissem Wasser (unter Absaugen mit der Wasserluftpumpe) gewaschen

und das Filtrat am Wasserbade eingeengt. Der Niederschlag wurde bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und dann analysirt. Er enthielt ausser Mn und K noch H_2O, welches auch durch mehrtägiges Trocknen bei 100° und selbst 110° C. zu entfernen nicht möglich war.

1. 0·4625 Grm. des trockenen Niederschlages gaben 0·380 Grm. MnS = 51.94% Mn.
2. 0·5605 Grm. Niederschlag gaben 0·4615 Grm. MnS = 52·05% Mn und 0·1258 Grm. K_2SO_4 = 10·06% K.
3. 1·397 Grm. Niederschlag lieferten 0·090 Grm. H_2O = 0·72% H, und 0·9943 Grm. Substanz gaben 0·067 Grm. H_2O = 0·74% H.

Diese Zahlen stimmen annähernd zu jenem Kaliumhydromanganit = $KH_3Mn_4O_{10}$, welches Morawski und Stingl[1] bei der Einwirkung von $KMnO_4$ auf Alkohol, Rhodankalium-Glycerin etc. in neutraler Lösung fanden.

$KH_3Mn_4O_{10}$	Verlangt	Gefunden
K.....	9·26%	10·06%
H.....	0·71 „	0·73 „ (Mittel)
Mn.....	52·12 „	51·99 „ „

Der gefundene Kaliumgehalt übersteigt den theoretischen des Manganits beträchtlich; Morawski und Stingl[1] machten bei ihren Manganiten, namentlich überall dort dieselbe Erfahrung, wo aus der oxydirten Substanz als Reactionsproduct K_2CO_3 sich bildet und erklärten diese Thatsache aus dem Umstande, dass das K_2CO_3 hartnäckig von dem Kaliumhydromanganit zurückgehalten wird und selbst beim gründlichsten Waschen des Niederschlages aus demselben nicht zu entfernen geht. Es schien mir daher von Wichtigkeit, festzustellen, ob und wie viel K_2CO_3 von dem Niederschlage aufgenommen wurde.

B) Ich liess von Neuem $KMnO_4$ auf Glukose einwirken und analysirte den Niederschlag wie oben angegeben; ausserdem suchte ich aber jetzt die darin enthaltene CO_2, indem ich den

[1] Journal f. prakt. Chem. [2.] Band 18, pag. 86.

Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure kochte und die entweichende CO_2 in Natronkalkröhren auffing. Diesmal wurden auf 1 Grm. Glukose 6·920 Grm. $KMnO_4$ bis zur bleibenden Röthung verbraucht.

1. 0·680 Grm. des bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Niederschlages gaben 0·555 Grm. MnS = 51·60% Mn und 0·1545 Grm. K_2SO_4 = 10·19% K.
2. 0·954 Grm. Niederschlag lieferten 0·061 Grm. H_2O = 0·71% H.
3. 2·303 Grm. Substanz gaben 0·013 Grm. = 0·56% CO_2.

Diese 0·56% CO_2 entsprechen 0·99% K oder 1·76% K_2CO_3, welches sonach in dem Niederschlage enthalten war. Nach Abzug des K_2CO_3 bestanden die übrigbleibenden 98·24 Theile des Niederschlages aus 51·60 Theilen Mn, 9·20 Theilen K und 0·71 Theilen H, oder 100 Theile desselben enthalten:

Mn.....52·52%
K..... 9·36%
H..... 0·72%

Diese Zahlen stimmen recht gut mit jenen Werthen überein, welche das von Morawski und Stingl[1] bei der völligen Oxydation verschiedener Substanzen als Reactionsproduct aufgestellte Kaliumhydromanganit $KH_3Mn_4O_{10}$ verlangt.

Eine qualitative Untersuchung des stark alkalisch reagirenden Filtrates von dem Manganit ergab, dass es ausser K_2CO_3 nichts enthält. Die eingeengten Filtrate und Waschwasser wurden zu je $^1/_2$ Liter verdünnt und dann nach aliquoten Theilen mit Normalsalzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indicator titrirt. Das Filtrat vom Niederschlage A) verbrauchte 32·5 CC. Normalsalzsäure, jenes vom Manganit B) 32·8 CC., entsprechend 2·2425, respective 2·2632 Grm. K_2CO_3.

Bei dem Versuche *B* wurde auch die während des Processes entweichende Kohlensäure bestimmt. Bei der grossen Ausdehnung und den vielen Verbindungsstellen des Apparates war wohl an eine genaue Bestimmung der CO_2 nicht zu denken;

---

[1] L. c.

Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose in neutraler Lösung.

Von Alois Smolka.

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1886.)

Beim Vermischen der Lösungen von Kaliumpermanganat und Glukose findet in kurzer Zeit eine Reaction statt. Über die dabei auftretenden Oxydationsproducte sucht man in der chemischen Literatur vergebens nach Aufklärung; mir wenigstens ist nur eine Angabe bekannt, die auf diesen Gegenstand Bezug hat. Dieselbe besagt, dass die genannten Körper auf einander nicht einwirken, stammt aus früherer Zeit, rührt von Monier[1] her und ist offenbar unrichtig.

Darnach schien es mir nicht überflüssig, die Veränderungen zu studiren, welche eine so gewöhnliche Substanz wie der Traubenzucker unter dem oxydirenden Einflusse von Kaliumpermanganat erleidet; vorerst wurde die Reaction in neutraler Lösung ausgeführt; da aber von vornherein abzusehen ist, dass die bei dieser Oxydation auftretenden Producte in erster Reihe von der Menge des angewandten Permanganates auf dieselbe Quantität von Zucker abhängig sein werden, richtete ich meine Versuche dergestalt ein, dass ich den Traubenzucker mit $KMnO_4$ zunächst bis zur deutlichen und bleibenden Rothfärbung der Flüssigkeit behandelte; sodann wurden die Mengen des Oxydationsmittels successive verringert und die sich ergebenden Producte jedesmal quantitativ untersucht. Dieser etwas zeitraubenden Arbeit unterzog ich mich in der Absicht, um den jeweilig sich abspielenden Process durch eine wahrscheinliche Formelgleichung zum Ausdrucke bringen zu können; selbstredend

[1] Gmelin-Kraut's Handb. d. organ. Chemie. Band IV, pag. 748.

musste auch der Manganniederschlag, der nach Einwirkung des Kaliumpermanganates übrigblieb, analysirt und in Rechnung gebracht werden.

Die verarbeitete Glukose und das Kaliumpermanganat wurden als sogenannt „chemisch rein" bezogen; indessen erwiesen sie sich nicht als solche. Der Traubenzucker enthielt ausser 2·36% H_2O 1·49% Nichtzucker (organisch), so dass sein thatsächlicher Gehalt an Glukose zu 96·15% nach der Fehling'schen Methode bestimmt wurde. Die in dieser Abhandlung angeführten Gewichte von Traubenzucker bedeuten chemisch reine Glukose. Das Kaliumpermanganat ergab einen Gehalt von 34·01% Mn und 25·35% K gegen 34·83% Mn und 24·68% K, wie von der Theorie verlangt wird. Der Kaliumüberschuss in dem $KMnO_4$ ist insofern von Belang, als aus ihm wenigstens theilweise erklärlich ist, warum in der folgenden Arbeit fast stets mehr K in den Oxydationsproducten gefunden worden ist, als dem Verhältniss zu der theoretischen Menge derselben im $KMnO_4$ entspricht.

Die Concentration der Lösungen der Glukose und des $KMnO_4$ wurde derart gewählt, dass 1 CC. 0·04 Grm. Substanz enthielt; ein anderes Lösungsverhältniss, welches einmal angewendet wurde, ist in dem betreffenden Capitel angeführt.

I. Oxydation von Glukose mit Kaliumpermanganat bis zur deutlichen Rothfärbung in Kochhitze.

Bei Zusatz von heisser Chamäleonlösung zu einer kochenden Lösung von Glukose findet sehr bald eine stürmische Reaction statt; unter lebhafter CO_2-Entwicklung entfärbt sich die Chamäleonlösung und scheidet einen voluminösen, braunen Niederschlag aus. Aus dem Grunde erscheint es geboten, die Chamäleonlösung in kleinen Portionen zuzusetzen und mit einem neuen Zusatz so lange zu warten, bis die CO_2-Entwicklung aufgehört hat, denn sonst überschäumt der ganze Kolbeninhalt.

A. Auf 0·989 Grm. Glukose wurden bis zur völligen Oxydation 6·980 Grm. $KMnO_4$ verbraucht. Nach dem Abfiltriren von dem braunen Niederschlage wurde letzterer gut mit heissem Wasser (unter Absaugen mit der Wasserluftpumpe) gewaschen

und das Filtrat am Wasserbade eingeengt. Der Niederschlag wurde bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und dann analysirt. Er enthielt ausser Mn und K noch H_2O, welches auch durch mehrtägiges Trocknen bei 100° und selbst 110° C. zu entfernen nicht möglich war.

1. 0·4625 Grm. des trockenen Niederschlages gaben 0·380 Grm. MnS = 51.94% Mn.
2. 0·5605 Grm. Niederschlag gaben 0·4615 Grm. MnS = 52·05% Mn und 0·1258 Grm. K_2SO_4 = 10·06% K.
3. 1·397 Grm. Niederschlag lieferten 0·090 Grm. H_2O = 0·72% H, und 0·9943 Grm. Substanz gaben 0·067 Grm. H_2O = 0·74% H.

Diese Zahlen stimmen annähernd zu jenem Kaliumhydromanganit = $KH_3Mn_4O_{10}$, welches Morawski und Stingl[1] bei der Einwirkung von $KMnO_4$ auf Alkohol, Rhodankalium-Glycerin etc. in neutraler Lösung fanden.

$KH_3Mn_4O_{10}$	Verlangt	Gefunden
K.....	9·26%	10·06%
H.....	0·71 „	0·73 „ (Mittel)
Mn.....	52·12 „	51·99 „ „

Der gefundene Kaliumgehalt übersteigt den theoretischen des Manganits beträchtlich; Morawski und Stingl[1] machten bei ihren Manganiten, namentlich überall dort dieselbe Erfahrung, wo aus der oxydirten Substanz als Reactionsproduct K_2CO_3 sich bildet und erklärten diese Thatsache aus dem Umstande, dass das K_2CO_3 hartnäckig von dem Kaliumhydromanganit zurückgehalten wird und selbst beim gründlichsten Waschen des Niederschlages aus demselben nicht zu entfernen geht. Es schien mir daher von Wichtigkeit, festzustellen, ob und wie viel K_2CO_3 von dem Niederschlage aufgenommen wurde.

B) Ich liess von Neuem $KMnO_4$ auf Glukose einwirken und analysirte den Niederschlag wie oben angegeben; ausserdem suchte ich aber jetzt die darin enthaltene CO_2, indem ich den

[1] Journal f. prakt. Chem. [2.] Band 18, pag. 86.

Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure kochte und die entweichende CO_2 in Natronkalkröhren auffing. Diesmal wurden auf 1 Grm. Glukose 6·920 Grm. $KMnO_4$ bis zur bleibenden Röthung verbraucht.

1. 0·680 Grm. des bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Niederschlages gaben 0·555 Grm. MnS = 51·60% Mn und 0·1545 Grm. K_2SO_4 = 10·19% K.
2. 0·954 Grm. Niederschlag lieferten 0·061 Grm. H_2O = 0·71% H.
3. 2·303 Grm. Substanz gaben 0·013 Grm. = 0·56% CO_2.

Diese 0·56% CO_2 entsprechen 0·99% K oder 1·76% K_2CO_3, welches sonach in dem Niederschlage enthalten war. Nach Abzug des K_2CO_3 bestanden die übrigbleibenden 98·24 Theile des Niederschlages aus 51·60 Theilen Mn, 9·20 Theilen K und 0·71 Theilen H, oder 100 Theile desselben enthalten:

Mn.....52·52%
K..... 9·36%
H..... 0·72%

Diese Zahlen stimmen recht gut mit jenen Werthen überein, welche das von Morawski und Stingl[1] bei der völligen Oxydation verschiedener Substanzen als Reactionsproduct aufgestellte Kaliumhydromanganit $KH_3Mn_4O_{10}$ verlangt.

Eine qualitative Untersuchung des stark alkalisch reagirenden Filtrates von dem Manganit ergab, dass es ausser K_2CO_3 nichts enthält. Die eingeengten Filtrate und Waschwasser wurden zu je $^1/_2$ Liter verdünnt und dann nach aliquoten Theilen mit Normalsalzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indicator titrirt. Das Filtrat vom Niederschlage A) verbrauchte 32·5 CC. Normalsalzsäure, jenes vom Manganit B) 32·8 CC., entsprechend 2·2425, respective 2·2632 Grm. K_2CO_3.

Bei dem Versuche *B* wurde auch die während des Processes entweichende Kohlensäure bestimmt. Bei der grossen Ausdehnung und den vielen Verbindungsstellen des Apparates war wohl an eine genaue Bestimmung der CO_2 nicht zu denken;

---

[1] L. c.

annähernd konnte sie aber ausfallen und erfüllt als solche den Zweck, dem sie dienen sollte, nämlich: ein Mittel abzugeben, um die Richtigkeit der weiter unten aufgestellten Reactionsgleichung zu controliren. Auf diese Weise wurden aus 1 Grm. Glukose 0·698 Grm. freie Kohlensäure erhalten.

Im Versuche *B* wurden zur völligen Oxydation von 1 Grm. Glukose 6·920 Grm. $KMnO_4$, oder auf 1 Molekül Glukose 8 Moleküle $KMnO_4$ verbraucht. Dabei wird die Glukose ausschliesslich zu CO_2 oxydirt, die theils als K_2CO_3, theils frei auftritt und das $KMnO_4$ selbst erleidet eine Reduction zu der Oxydationsstufe des MnO_2, welches sich im hydratischen Zustande mit K verbindet und ein Kaliumhydromanganit von der Zusammensetzung $KH_3Mn_4O_{10}$ bildet. Allen diesen Momenten wird in der nachfolgenden Formelgleichung Rechnung getragen:

$$C_6H_{12}O_6 + 8\,KMnO_4 = 2\,KH_3Mn_4O_{10} + 3\,K_2CO_3 + 3\,CO_2 + 3\,H_2O.$$

Nach dieser Gleichung sollten auf 1 Grm. Glukose 7·020 Grm. $KMnO_4$ zur Oxydation der ersteren nothwendig sein, wobei 2·300 Grm. K_2CO_3 und 0·733 Grm. CO_2 entstehen müssten. Thatsächlich wurden 6·920 Grm. $KMnO_4$ verbraucht und dabei 2·2632 Grm. K_2CO_3[1] und 0·698 Grm. freie CO_2 erhalten.

Es blieb noch zu ermitteln, ob alles und überhaupt wie viel Mn in dem $KH_3Mn_4O_{10}$ als MnO_2 enthalten ist, zu dieser Bestimmung wurde der von der Darstellung B) herrührende Niederschlag verwendet; sie wurde nach der „Eisenvitriolmethode“ mit 0·561 Grm. des bei 105° C. entwässerten Manganites ausgeführt. 1 CC. Chamäleonlösung entsprach 0·001958 Grm. Fe oder 0·0009615 Grm. Mn.

40 CC. $FeSO_4$-Lösung verbrauchten .....363·5 CC. Chamäleon;
zurücktitrirt mit..... 70·1 „ „

Die dem MnO_2 entsprechende Chamäleonmenge =.....293·4 CC.

[1] Dabei ist das K_2CO_3, das in der Menge von 1·76% vom Manganit zurückgehalten wurde, nicht berücksichtigt.

Diese 293·4 CC. Chamäleon bedeuten 0·2821 Grm. Mn in 0·561 Grm. Manganit oder ..... 50·29% Mn.
Gewichtsanalytisch in demselben Manganit gefunden 51·60 „ „

Daraus ergibt sich, dass 1·31% Mn nicht als MnO_2, sondern als MnO in dem Niederschlage enthalten waren. Diese allerdings bedeutende Differenz lässt sich folgend erklären:

Aus den weiter unten beschriebenen Oxydationsprocessen geht hervor, dass bei unzureichender Menge von $KMnO_4$, das heisst wenn also ein Überschuss von Glukose vorhanden ist, die Übermangansäure theilweise bis zu Manganoxydul reducirt wird; wendet man nun auch einen Überschuss von Permanganat an, so wird beim anfänglichen Zusatz desselben jedenfalls überschüssige Glukose auf das Oxydationsmittel einwirken und es wird Gelegenheit zur Bildung von MnO gegeben sein. Da sich aber bei überschüssig zugesetztem $KMnO_4$ das Mn in der Oxydationsstufe des MnO_2 in dem Niederschlage findet, muss wohl das zuerst entstandene MnO später in MnO_2 umgewandelt werden. Dabei ist es nun leicht möglich, dass das entstehende MnO_2 das MnO einhüllt und so kleine Antheile desselben im Niederschlage zurückbleiben.

Der Manganoxydulgehalt des Niederschlages lässt sich auch auf andere Weise erklären, wenn man bedenkt, dass der fein vertheilte, schlammige Niederschlag, beim Waschen während einer langen Dauer in heissem Wasser aufgerührt, mit dem Filtrirpapier in Berührung war und leicht etwas Sauerstoff zur Oxydation desselben abgeben konnte.

Jeder dieser Erklärungsgründe erscheint mir statthafter, als anzunehmen, durch zu lange währendes Waschen werde das Manganit zersetzt; denn ich habe mich wiederholt überzeugt, dass Niederschläge, welche mit sehr viel Wasser (etwa der 3000fachen Menge) gewaschen wurden, sich in ihrer Zusammensetzung sehr wenig von solchen Manganiten unterscheiden, die keine so gründliche Reinigung erfahren hatten. Im Übrigen will ich damit keineswegs der Meinung Lunge's, van Bemmelen's u. A. entgegentreten, welche annehmen, dass ein zu lange anhaltendes Waschen ähnliche Manganite zersetzt, da es ja doch genügend bekannt ist, dass auch festere chemische Verbindungen,

als dieses Manganit ist, durch viel Wasser eine partielle Zerlegung erfahren.

C) Um auch die Menge des bei der völligen Oxydation der Glukose mit Chamäleon entstehenden Kaliumhydromanganites festzustellen, wurde noch ein dritter Versuch, ganz wie unter *B)* beschrieben, ausgeführt. Zur Oxydation von 1·036 Grm. Glukose waren 7·300 Grm. $KMnO_4$ (gegen 7·275 der Theorie) nothwendig; anstatt 0·7595 Grm. CO_2, die nach der Reactionsgleichung in Freiheit treten sollten, wurden davon 0·716 Grm. gefunden. Das alkalische Filtrat enthielt 2·415 Grm. K_2CO_3. Das gut gewaschene, bei 100° C. getrocknete, dann zerriebene, mit Wasser ausgekochte, und nochmals gewaschene Manganit wog im trockenen Zustande .....4·6650 Grm.
während der Gleichung nach aus 7·300 Grm. $KMnO_4$ 4·8743 „
$KH_3Mn_4O_{10}$ entstehen sollten. Das Minus von ....0·2093 Grm.
oder 4·4% der theoretisch zu erwartenden Menge erscheint bei der grossen Anzahl der Operationen, denen der Niederschlag behufs seiner Reinigung unterworfen wurde, gewiss nicht gross und wird unter gleichen Umständen kaum geringer zu erhalten sein. Auch dieser Beleg spricht also für die Richtigkeit der obigen Reactionsgleichung.

Dieser Niederschlag ergab bei der Analyse dieselben Resultate, wie die unter *A)* und *B)* angeführten Manganite. —

Hönig und Zatzek[1] erhielten bei Einwirkung von $KMnO_4$ auf einige Schwefelverbindungen ein Kaliumhydromanganit von der Zusammensetzung $KH_3Mn_3O_8$; es bleibt zu erwägen, ob nicht am Ende dieses Kaliumhydromanganit bei der Oxydation der Glukose entstanden sein konnte. Bei Zugrundelegung der letzteren Formel hätte der Oxydationsprocess nach folgender Gleichung verlaufen müssen:

$$3C_6H_{12}O_6 + 24KMnO_4 = 8KH_3Mn_3O_8 + 8K_2CO_3 + 10CO_2 + 6H_2O \quad I)$$

Die Mengen von Glukose und $KMnO_4$ sind dieselben, wie sie der Process verlangt:

$$C_6H_{12}O_6 + 8KMnO_4 = 2KH_3Mn_4O_{10} + 3K_2CO_3 + 3CO_2 + 3H_2O \quad II)$$

[1] Chem. Monatshefte, Band IV, pag. 738.

Beim Versuche *C)* sollten sich nach der Gleichung I) bilden:

	Kaliumhydromanganit	K_2CO_3;	CO_2;
	5·1592 Grm.	2·1253 Grm.	0·8470 Grm.
Nach der Gleichung II) hingegen: . . .	4·8743 „	2·3910 „	0·7595 „
Thatsächlich wurden gefunden: . . .	4·6650 „	2·4150 „	0·7160 „

	Theorie für: $KH_3Mn_3O_8$	Theorie für: $KH_3Mn_4O_{10}$	Gefunden:
Mn	49·24 %	52·12 %	52·05 %
K	11·67 „	9·26 „	9·40 „
H	0·89 „	0·71 „	0·75 „

Auch diese vergleichsweisen Zusammenstellungen lehren deutlich, dass bei der völligen Oxydation der Glukose in Kochhitze aus dem $KMnO_4$ das von Morawski und Stingl aufgestellte Kaliumhydromanganit $KH_3Mn_4O_{10}$ entsteht. —

II. Oxydation von Glukose mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur bis zur deutlichen Rothfärbung.

A) Zu einer Lösung von 1·462 Grm. Glukose wurde eine titrirte Chamäleonlösung so lange zugesetzt, bis die über dem Manganniederschlage stehende Flüssigkeit deutlich roth blieb; die Operation muss unter Kühlung geschehen, weil sich sonst der Kolbeninhalt stark erhitzt und CO_2 entweicht. Gegen Ende bleibt die Rothfärbung längere Zeit, verschwindet aber nach einigem Stehen und das wiederholt sich einige Male, bis endlich eine dauernde Röthung eintritt. Dies beweist, dass die Oxydation der Glukose bei gewöhnlicher Temperatur langsamer und schwieriger erfolgt als bei Kochhitze, wie es denn auch von vornherein zu erwarten steht. Vom $KMnO_4$ wurden zu dieser Oxydation 10·04 Grm. verbraucht. Der erhaltene Niederschlag wurde vorläufig kalt gewaschen. Das Filtrat reagirte alkalisch und gab auf Zusatz von einigen Tropfen Kalkwasser nur eine schwache Trübung; erst beim Kochen oder auf Zusatz von überschüssigem Kalkwasser fiel kohlensaurer Kalk heraus, der sich in Essigsäure bis auf eine Spur von Calciumoxalat auflöste. In dem noch nicht erhitzten Filtrat befand sich also hauptsächlich doppeltkohlensaures neben wenig normalem kohlensauren und einer Spur oxalsaurem Kalium.

Das Manganit wurde jetzt erst heiss gewaschen, getrocknet, mit Wasser ausgekocht, wieder heiss gewaschen und endlich bei 105° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, — es wog dann 6·720 Grm.

Das gesammte Filtrat wurde eingedampft und das Eingedampfte auf 500 CC. gelöst. In einem Theile wurde die CO_2 mit essigsaurem Kalk in ammoniakalischer Lösung bestimmt; auf's Ganze berechnet wurden 1·300 Grm. CaO, entsprechend 3·2035 Grm. K_2CO_3 gefunden.

Ein anderer Theil wurde mit Normalsalzsäure titrirt; das ganze Filtrat benöthigte 47·5 CC. Normalsalzsäure, entsprechend 3·2775 Grm. K_2CO_3. Es war also das ganze Kalium als normales Carbonat im Filtrate vorhanden, das ursprünglich darin enthaltene Bicarbonat hatte sich während des Eindampfens zersetzt.

Das trockene Manganit hatte folgende Zusammensetzung:

1. 0·7845 Grm. davon gaben 0·6294 Grm. MnS = 50·72% Mn und 0·1760 Grm. K_2SO_4 = 10·06% K.
2. 1·5107 Grm. Substanz lieferten (beim Glühen im Platinschiffchen) 0·010 Grm. = 0·66% CO_2 = 2·07% K_2CO_3 und 0·095 Grm. H_2O = 0·70% H.

Das Kaliumhydromanganit enthielt somit 2·07% K_2CO_3; nach Abzug desselben wog es 6·5809 Grm. und bestand aus: 51·79% Mn, 9·08% K und 0·71% H. Seine Zusammensetzung kommt also der Verbindung $KH_3Mn_4O_{10}$ ziemlich nahe; dass dieses Manganit auch bei der völligen Oxydation der Glukose mit $KMnO_4$ bei gewöhnlicher Temperatur auftritt, folgt aus der Menge der Reactionsproducte. Nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + 8KMnO_4 = 2KH_3Mn_4O_{10} + 6KHCO_3$$

sollten nämlich auf die thatsächlich zur Oxydation verwendeten 10·04 Grm. $KMnO_4$ entstehen:

	Theorie:	Gefunden:
$KH_3Mn_4O_{10}$	6·7039 Grm.	6·5809 Grm.
K_2CO_3	3·2868 „	3·4166 „

Auf 1·462 Grm. Glukose sollten rechnungsmässig 10·249 Grm. $KMnO_4$ statt 10·04 verbraucht werden.

B) Ein von anderer Darstellung herrührendes Manganit, auf dieselbe Weise wie in *A)* erhalten, bestand aus: 49·38% Mn,

10·66% K und enthielt 1·49% CO_2, entsprechend 4·67% K_2CO_3. Nach Abzug dieses K_2CO_3 waren in 100 Theilen des Manganits enthalten: 51·79% Mn und 8·41% K.

C) Ein drittes Mal wurden 1·5975 Grm. Glukose mit 10·92 Grm. $KMnO_4$ oxydirt. Der Niederschlag wurde, genau wie in *A)* angegeben, gereinigt. Zwei Analysen desselben ergaben einen Gehalt von 50·59% Mn, 10·52% K und 50·98% Mn und 10·39% K.

Eine völlige Oxydation der Glukose zu CO_2 und H_2O vorausgesetzt, hätten statt den wirklich angewendeten 10·92 Grm. $KMnO_4$ 11·22 Grm. verbraucht werden müssen. —

Aus dem geringeren Verbrauch von $KMnO_4$, sowie aus der unter den Oxydationsproducten spurenweise gefundenen Oxalsäure folgt, dass die Oxydation der Glukose in diesen drei Fällen noch nicht bis zu Ende gediehen war; daher auch die grössere Abweichung der Percentzahlen in diesen Kaliumhydromanganiten von den theoretischen Werthen. Denn rein entsteht das Kaliumhydromanganit $KH_3Mn_4O_{10}$ nur bei völliger Oxydation des Traubenzuckers und diese wird durch Anwendung von Wärme wesentlich gefördert. So viel ist aber sicher, dass sich der Oxydationsprocess bei Einwirkung von $KMnO_4$ auf Glukose auch in der Kälte der Hauptsache nach im Sinne der obigen Gleichung abspielt. —

III. Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose im Verhältniss von 6 Molekülen zu 1 Molekül.

Zur Einwirkung kamen 11·296 Grm. $KMnO_4$ auf 2·145 Grm. Glukose, dem obigen Verhältnisse entsprechend.

Die Reaction begann bald; es konnte nicht verhütet werden, dass während ihres Verlaufes die Temperatur um etwa 15—20° C. gestiegen ist. Nach beendeter Einwirkung war im Kolben ein brauner, schlammiger Niederschlag ausgeschieden, die darüber stehende klare Flüssigkeit war farblos. Der Niederschlag wurde nach dem Abfiltriren heiss gewaschen; die vereinigten Filtrate wurden eingedampft und der Rückstand in 500 CC. Wasser aufgelöst.

A) Das Filtrat.

Dasselbe reagirte alkalisch, enthielt K, CO_2, Ameisen- und Oxalsäure; Mangan, Weinsäure, Essigsäure waren darin nicht

vorhanden. Eine Probe auf Zucker mit Fehling'scher Lösung, nach der Allihn'schen Methode ausgeführt, ergab eine unbedeutende Spur von Glukose.

Bei der Untersuchung der Reactionsproducte ging ich in folgender Weise vor: In aliquoten Theilen des Filtrates wurde das Kalium als Sulfat, die Oxalsäure und Kohlensäure als oxalsaurer und kohlensaurer Kalk durch Fällung mit essigsaurem Calcium in essigsaurer und ammoniakalischer Lösung und die Ameisensäure durch Destillation mit syrupförmiger Phosphorsäure und Titration des Destillates bestimmt. — Im Manganniederschlage wurde das Mangan als MnS, im Filtrat davon das Kalium als Sulfat oder Chlorid abgeschieden; ausserdem bestimmte ich in der bei 105° C. getrockneten Substanz CO_2 und H_2O durch Glühen im Luftstrome und Auffangen der Producte in Chlorcalcium und Kalilauge. Endlich suchte ich den MnO_2-Gehalt des Niederschlages mit Eisenvitriollösung und Chamäleon.

Auf diese Weise ging ich überhaupt in allen in der Folge beschriebenen Oxydationsversuchen vor. —

1. 100 CC. des Filtrates gaben 1·0707 Grm. K_2SO_4; im Ganzen waren somit 5·3535 Grm. K_2SO_4, entsprechend 2·3998 Grm. K vorhanden.
2. 100 CC. Filtrat gaben nach Fällung mit essigsaurem Kalk in essigsaurer Lösung 0·1327 Grm. CaO, im Ganzen also 0·6635 Grm. CaO, entsprechend 1·0663 Grm. $H_2C_2O_4$ oder 0·9241 Grm. K.
3. 100 CC. des ammoniakalisch gemachten Filtrates gaben mit essigsaurem Kalk 0·2991 Grm. CaO, im Ganzen daher ..... 1·4955 Grm. CaO,
   ab der Oxalsäure entsprechend ..... 0·6635 „ CaO;
   verbleiben an CO_2 gebunden ..... 0·8320 „ CaO,
   entsprechend 0·9211 Grm. H_2CO_3 = 1·1588 Grm. K oder 2·0502 Grm. K_2CO_3.
4. Das bei der Bestimmung der Ameisensäure von 100 CC. des Filtrates erhaltene Destillat erforderte 1·55 CC. Normalnatronlauge; für's ganze Destillat waren demnach 7·75 CC. Normalnatronlauge nöthig. Diese Menge entspricht 0·3565 Grm. H_2CO_2 = 0·30225 Grm. K oder 0·651 Grm. $KHCO_2$.

B) Der Manganniederschlag

hatte nach zweitägigem Trocknen bei 100° C. ein Gewicht von 6·960 Grm.

1. 0·937 Grm. der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0·8733 Grm. MnS = 58·92% Mn und 0·1065 Grm. K_2SO_4 = = 5·09% K.
2. 0·965 Grm. des bei 100° getrockneten Niederschlages verloren bei 105° noch 0·026 Grm. = 2·69% H_2O.
3. 1·096 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz verloren beim Trocknen bei 105° 0·025 Grm. = 2·19% H_2O.
4. 1·071 Grm. des bei 105° entwässerten Niederschlages gaben beim Glühen im Platinschiffchen 0·0045 Grm. = 0·42% CO_2, entsprechend 0·74% K = 1·31% K_2CO_3, — und 0·0385 Grm. = 3·60% H_2O. Diese Wassermenge enthielt also noch der Niederschlag nach dem Trocknen bei 105°. Die gefundene CO_2 wurde als K_2CO_3 gerechnet; ich weiss recht wohl, dass ein Theil derselben auch aus oxalsaurem und ameisensaurem Kalium stammen konnte, von welchen Salzen möglicher Weise geringe Mengen neben dem K_2CO_3 vom Manganniederschlage zurückgehalten wurden. Allein, da erfahrungsmässig neben ätzenden Alkalien das K_2CO_3 am hartnäckigsten von den Manganiten unter diesen drei Salzen zurückgehalten wird, da ferner die gefundene CO_2-Menge ziemlich geringfügig ist und weil endlich für einen genaueren Vorgang alle Anhaltspunkte fehlen, wurde obige Annahme gemacht.
5. Zur Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs dienten 0·6198 Grm. des bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Niederschlages.

1 CC. Chamäleon = 0·0026231 Grm. Fe.

50 CC $FeSO_4$-Lösung verbrauchten.....335·0 CC. Chamäleon.
Zurücktitrirt mit.....116·0 „ „
Die dem MnO_2 entsprechende Chamäleonmenge = 219·0 CC., d, h. 0·5744589 Grm. Fe = 0·4462314 Grm. = 72·00% MnO_2; es waren also in dem Niederschlage 45·51% Mn als MnO_2 enthalten. —

Die in dem Niederschlage enthaltene Kaliummenge von 5·09% ist einerseits gegen die darin enthaltene Kohlensäure-

menge von 0·42% viel zu gross, um auf K_2CO_3 verrechnet werden zu dürfen, andererseits ist sie aber zu gering, um die Annahme zu gestatten: der Niederschlag bestände aus einem Manganit von gleichartiger Zusammensetzung; zudem ist ja eine bedeutende Menge von Mn als MnO vorhanden. In Ermangelung eines besseren Auskunftsmittels supponire ich, dass das K (abzüglich von 1·31% K_2CO_3) als Kaliumhydromanganit = $KH_3Mn_4O_{10}$ in dem Niederschlage enthalten sei; selbstverständlich ist dies bloss eine Annahme, welche, wenn auch nicht unwahrscheinlich, doch durch nichts bewiesen ist.

Im Niederschlage sind im Ganzen.....5·09% K;
davon ab die darin als K_2CO_3 enthaltenen.....0·74 „ K,
verbleiben in dem Manganniederschlage .....4·35 „ K =
= 0·2953 Grm. K, die nach der gemachten Annahme als $KH_3Mn_4O_{10}$ vorhanden sein müssten; dies bedeutet 3·1958 Grm. $KH_3Mn_4O_{10}$.

Der bei 100° getrocknete Niederschlag (6·960 Grm.) enthielt noch im Mittel aus zwei Bestimmungen 2·44% H_2O; daher wog der bei 105° entwässerte Niederschlag .....6·7902 Grm.

In dieser Menge wurden beim Glühen 3·60% H_2O gefunden; jene 3·1958 Grm. $KH_3Mn_4O_{10}$ (= 47·07% des bei 105° entwässerten Niederschlages) sollten 3% H_2O (auf 6·7902 Grm. Niederschlag bezogen) geben. Das thatsächlich gefundene Plus von 0·6% H_2O ist wohl sehr einfach zu erklären, wenn man bedenkt, wie schwer das im Niederschlage enthaltene MnO_2 zu entwässern geht und ferner, wenn man auf die ungemeine Hygroskopicität der Manganite Rücksicht nimmt.

Durch Titration wurden im Niederschlage
gefunden .....72·00% MnO_2;
ab die als $KH_3Mn_4O_{10}$ verrechneten .....38·82 „ „ ,
verbleiben .....33·18 „ „ ,
das als solches in dem Niederschlage enthalten sein müsste. —

Im Niederschlage sind gewichtsanalytisch
bestimmt .....58·92% Mn.
durch Titration als MnO_2 gefunden .....45·51 „ „ ;
Es sind daher .....13·41 „ „
als MnO (= 17·31%) im Niederschlage enthalten.

Jene 6·7902 Grm. des bei 105° getrockneten Niederschlages bestehen somit aus:

$KH_3Mn_4O_{10}$	3·1916 Grm.	=	47·07 %
MnO_2	2·2529 „	=	33·18 „
MnO	1·1753 „	=	17·31 „
K_2CO_3	0·0889 „	=	1·31 „
Zusammen	6·7132 Grm.	=	98·87 %,
statt	6·7902 „	=	100·00 „

Allen diesen Daten wird durch nachstehende Formelgleichung annähernd Rechnung getragen:

$$3C_6H_{12}O_6 + 18KMnO_4 = 2KH_3Mn_4O_{10} + 6MnO_2 + 4MnO + + 2KHCO_2 + 3K_2C_2O_4 + 8KHCO_3 + 2CO_2 + 10H_2O.$$

Indessen will ich dieses Schema durchaus nicht als etwas Unumstössliches hingestellt haben, — es soll eben nur ein beiläufiges Bild von dem Verlaufe des Processes geben.

Die freie CO_2 neben dem freien MnO überrascht auf den ersten Blick; aber ganz unmöglich ist das Auftreten beider dennoch nicht, wenn erwogen wird, dass sich das MnO später als die CO_2 gebildet haben konnte; übrigens ist auch unentschieden, ob sich nicht das MnO_2 mit dem MnO in einer festeren chemischen Bindung befand.

So viel ist sicher, dass, wenn Traubenzucker und $KMnO_4$ im Verhältniss von 1 zu 6 Molekülen auf einander einwirken, der erstere zu Kohlensäure, Oxalsäure und Ameisensäure oxydirt wird; man erhält dabei einen braunen, aus MnO_2, MnO und K bestehenden Niederschlag, in welchem das K wahrscheinlich in Form von $KH_3Mn_4O_{10}$ enthalten ist; jedenfalls entsteht bei dieser unvollständigen Oxydation nicht das Kaliumhydromanganit = $KH_3Mn_4O_{10}$ allein.

IV. Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose im Verhältniss von vier Molekülen zu einem Molekül.

Die Lösungen von 6 Grm. Glukose und 21·06 Grm. $KMnO_4$ wirkten nur langsam und ohne Gasentwicklung auf einander ein. Der braune Niederschlag wurde abfiltrirt und genau so gereinigt, wie unter III.) angegeben ist. Nach langem Trocknen bei 100° wog er 12·640 Grm. und enthielt dann noch 1·49 % H_2O, welches

bei 105° entwichen ist. Es wurden also nach dem Trocknen bei 105° 12·452 Grm. Manganniederschlag erhalten.

A. Das Filtrat

wurde am Wasserbade sammt den Waschwässern eingeengt und dann auf 1000 CC. verdünnt; es reagirte alkalisch, reducirte Fehling'sche Lösung, war rechtsdrehend und enthielt Kohlensäure, Oxalsäure und Ameisensäure neben Kalium. Mangan, Essigsäure und Weinsäure war darin nicht nachzuweisen.

1. 100 CC. desselben wurden eingedampft, verbrannt (Caramelgeruch) und das K_2CO_3 titrirt; verbraucht wurden 12·9 CC. Normalsalzsäure, also für's ganze Filtrat 129 CC. Säure = 8·901 Grm. K_2CO_3.
2. 200 CC. Filtrat gaben in essigsaurer Lösung 0·254 Grm. CaO; aus dem ganzen Filtrat wurden somit 1·270 Grm. CaO erhalten, entsprechend 2·041 Grm. Oxalsäure.
3. 100 CC. Filtrat gaben in ammoniakalischer Lösung 0·3629 Grm. CaO,
   also im ganzen Filtrat ..... 3·629 Grm. CaO,
   davon ab die an Oxalsäure gebundenen .. 1·270 „ CaO,
   verbleiben ..... 2·359 Grm. CaO,
   welche an Kohlensäure gebunden waren und 2·6117 Grm. H_2CO_3 entsprechen.
4. Das Destillat von 200 CC. Filtrat verbrauchte 8·5 CC. Normalnatronlauge zur Neutralisation, das ganze Filtrat daher 42·5 CC., was 1·955 Grm. Ameisensäure entspricht.
5. Da nicht der ganze Zucker oxydirt war, wurden, um beiläufig die Menge der unverändert gebliebenen Glukose kennen zu lernen, 200 CC. des Filtrates am Wasserbade eingedampft und das Eingedampfte bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet; es wurden so 2·7407 Grm. Rückstand erhalten, oder aus dem ganzen Filtrat: 13·7035 Grm.
   Rechnet man aus den Gesammtmengen der gefundenen Säuren deren Kaliumsalze, so sollten davon restiren .... 11·8450 Grm.
   Das Plus von ..... 1·8585 Grm.
   entspricht ungefähr dem unveränderten Traubenzucker,

so dass im Ganzen blos etwa 4 Grm. Glukose bei diesem Processe oxydirt wurden.

B. Der Manganniederschlag.

1. 0·804 Grm. des bei 100° getrockneten Niederschlages gaben bei 105° 0·012 Grm. = 1·49% H_2O ab.
2. 0·8225 Grm. der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0·778 Grm. MnS. = 59·80% Mn und 0·030 Grm. KCl = 1·91% K.
3. 2·139 Grm. des bei 105° entwässerten Niederschlages gaben beim Glühen im Platinschiffchen 0·025 Grm. = 1·17% CO_2 und 0·048 Grm. = 2·24% H_2O.
4. 2·702 Grm. des bei 105° getrockneten Niederschlages lieferten beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 0·028 Grm. = 1·04% CO_2.

An CO_2 wurden also im Mittel gefunden 1·10%; diese Zahl und die im Manganniederschlage vorhandenen 1·91% K stimmen zu K_2CO_3, welches in der Menge von 3·38% [1] darin enthalten sein musste.

Der bei 105° getrocknete Niederschlag sollte somit bestehen aus: 94·59% MnO_2, 3·38% K_2CO_3 und 2·24% H_2O.

Mit Rücksicht auf das verbrauchte $KMnO_4$ und die gefundenen Mengen der Oxydationsproducte lässt sich folgende Gleichung als Bild von dem verlaufenen Processe aufstellen:

$$C_6H_{12}O_6 + 6\,KMnO_4 = 2\,KHCO_2 + K_2C_2O_4 + 2\,KHCO_3 + 6\,MnO_2 + 4\,H_2O.$$

Nach diesem Schema sollten 21·06 Grm. $KMnO_4$ 3·9987 Grm. Glukose oxydiren und dabei sollten entstehen: 1·9993 Grm. $H_2C_2O_4$, 2·0438 Grm. H_2CO_2 und 2·7445 Grm. H_2CO_3, während thatsächlich gefunden wurden: 2·041 Grm. $H_2C_2O_4$, 1·955 Grm. H_2CO_2 und 2·7964 Grm. H_2CO_3.

Der Niederschlag hätte darnach der Hauptsache nach aus einem Hydrate des Braunsteins bestehen müssen.

Eine Bestimmung des wirksamen Sauerstoffes in demselben ergab folgendes Resultat:

---

[1] Diese 3·38% K_2CO_3 entsprechen 0·1848 Grm. H_2CO_3, so dass im Ganzen (Filtrat und Niederschlag) 2·7965 Grm. H_2CO_3 aus der Glukose sich bildeten.

Substanz, bei 105° getrocknet, = 0·735 Grm.

1 CC. Chamäleon = 0·001958 Grm. Fe = 0·0015209 Grm. MnO_2.

60 CC. Fe SO_4-Lösung entsprachen . . . 545·1 CC. Chamäleon,
zurücktitrirt mit ..... 95·7 „ „ ;
dem von dem O_2 oxydirten $FeSO_4$ entsprechen ..... 449· 4CC. Chamäleon
= 0·68349 Grm. MnO_2 = ... 92·99% MnO_2,
während aus dem gewichtsanalytisch gefundenen
Mn (= 59·80%) ..... 94·59% MnO_2
berechnet wurden. Es findet sich somit allerdings etwas MnO in dem Niederschlage, doch ist die Menge davon so gering, dass die aufgestellte Reactionsgleichung wohl den Verlauf des Oxydationsprocesses im Grossen und Ganzen darstellt. Die kleine Menge des MnO ist noch besonders aus dem Grunde bemerkenswerth, weil bei den übrigen Processen, bei welchen nicht die zur vollständigen Oxydation der Glukose nöthige Quantität von $KMnO_4$ verwendet wurde, stets beträchtliche Mengen von MnO unter den Reactionsproducten auftraten; ich vermag indessen diese auffallende Thatsache nicht zu erklären, denn die Concentration der Lösungen, die Temperatur, die äusseren Erscheinungen beim Verlaufe der Reaction waren in nichts von den übrigen Fällen verschieden.

Bei dieser Oxydation wirkten, sowie im Processe III., sechs Moleküle Permanganat auf ein Molekül Glukose und auch die Oxydationsproducte sind dieselben, nur blieben diesmal zwei Moleküle Zucker unverändert. Was die relativen Mengen der entstandenen Säuren anbelangt, ist zu ersehen, dass sich bei III. mehr Kohlensäure als bei IV. bildete; vielleicht ist das auf den Umstand zurückzuführen, dass im ersteren Falle eine unabsichtliche Erwärmung des Kolbeninhaltes eintrat. Sehr wahrscheinlich wird daher auch bei Anwendung desselben Verhältnisses von Glukose und $KMnO_4$ die relative Menge der Reactionsproducte je nach der Temperatur, der Concentration der Lösungen etc. variiren.

V. Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose im Verhältniss von einem Molekül zu einem Molekül.

Da bei dem eben beschriebenen Versuche noch sehr sauerstoffreiche Oxydationsproducte resultirten, wurde die Menge des Zuckers in dem obigen Verhältnisse vermehrt; diesem Verhältnisse entsprechen 12·810 Grm. Glukose und 11·243 Grm. $KMnO_4$. Die Lösungen wurden vermischt, in fliessendem Wasser gekühlt, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltrirt und wie in den früheren Fällen gereinigt.

A. Der Manganniederschlag

wog nach mehrtägigem Trocknen bei 100° 5·480 Grm.

1. 0·788 Grm. des bei 105° getrockneten Niederschlages gaben 0·7405 Grm. $MnS = 59·41\%$ Mn und 0·008 Grm. $KCl = 0·53\%$ K oder $0·94\%$ K_2CO_3.

   Im Filtrat wurde kein K_2CO_3, sondern blos ameisensaures Kalium nachgewiesen, — daher erscheint die Annahme, die $0·53\%$ K wären in Form von K_2CO_3 in dem Niederschlage enthalten, wohl willkürlich; sie lässt sich jedoch dennoch machen, wenn man bedenkt, dass das ameisensaure Kalium sehr leicht auszuwaschen geht, somit kaum im Niederschlag zurückbleibt; im Übrigen ist die Menge von $0·53\%$ K so unbedeutend, dass es auf die Aufstellung einer annähernden Reactionsgleichung sicher ohne Einfluss bleibt, ob sie als Carbonat, Oxalat oder Formiat in Rechnung gebracht wird.
2. 2·218 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz entliessen bei 105° noch 0·1275 Grm. $= 5·75\%$ H_2O.
3. 2·0905 Grm. des bei 105° getrockneten Niederschlages gaben beim Glühen in einer Verbrennungsröhre mit vorgelegtem CuO 0·064 Grm. $H_2O = 3·06\%$ H_2O und 0·053 Grm. $= 2·54\%$ CO_2.

Später wird gezeigt, dass sich beim Eindampfen des Filtrates oxalsaures Manganoxydul ausgeschieden hatte; bei der Schwerlöslichkeit dieses Salzes war solches jedenfalls in dem Manganniederschlage zurückgeblieben und die hier angeführte CO_2-Menge dürfte nahezu ganz aus seiner Oxalsäure stammen. Die gefundenen 0·053 Grm. CO_2 würden dann $2·59\%$ $H_2C_2O_4$ oder 0·08612 Grm. $= 4·12\%$ MnC_2O_4 entsprechen.

Von dieser als Oxalsäure verrechneten CO_2 ist streng genommen noch jene CO_2 in Abzug zu bringen, die als K_2CO_3 im Niederschlag angenommen wurde; diese Menge ist aber so gering, dass sie mit Rücksicht auf die Versuchsfehler vernachlässigt werden kann.

Der Manganniederschlag, welcher nach dem Trocknen bei 100° 5·480 Grm. wog, enthielt nach dem Angeführten noch 5·75% H_2O, das erst bei 105° entwich; der bei 105° getrocknete Niederschlag wog daher 5·165 Grm.

Er bestand neben H_2O, K_2CO_3 und MnC_2O_4 noch aus einem aus Mn und O zusammengesetzten Rest. Im Niederschlag sind gefunden ..... 59·41% Mn
davon sind abzuziehen ..... 1·58% „
d. i. jene Menge, welche in den 4·12% Mn C_2O_4 enthalten ist. Es sind somit ..... 57·83% Mn
in dem Niederschlage vorhanden, die auf MnO_2 gerechnet ..... 91·48%
geben.

Darnach würde der bei 105° getrocknete Niederschlag bestehen aus: 3·06% H_2O, 0·94% K_2CO_3, 4·12% MnC_2O_4 und 91·48% MnO_2.

B. Das Filtrat.

Die vereinigten Filtrate und Waschwässer hinterliessen nach dem Einengen am Wasserbade einen schmutzig-rosenrothen, krystallinischen Rückstand, welcher abfiltrirt und für sich untersucht wurde. Das Gesammtfiltrat wurde auf 1000 CC. verdünnt; es reagirte neutral, reducirte Fehling'sche Lösung und enthielt Mn, Oxalsäure, Ameisensäure, — aber keine Kohlen-, Essig- und Weinsäure.

1. 200 CC Filtrat gaben 0·0772 Grm. MnS; im ganzen Filtrat waren daher 0·315 Grm. MnO, entsprechend 0·3993 Grm. $H_2C_2O_4$ oder 0·6344 Grm. MnC_2O_4
2. Das Filtrat von diesem MnS gab 1·0792 Grm. KCl, — im ganzen Filtrat waren somit 2·8248 Grm. K.
3. 200 CC. Filtrat gaben in essigsaurer Lösung 0·0507 Grm. CaO, im Ganzen = 0·2535 Grm. CaO, welche 0·4074 Grm. Oxalsäure oder 0·6473 Grm. MnC_2O_4 bedeuten.

Das im Filtrat gefundene Mn verlangt 0·3993 Grm. $H_2C_2O_4$; es ist darin also thatsächlich MnC_2O_4 vorhanden, und zwar im Mittel aus der Mangan- und Oxalsäurebestimmung in der Menge von 0·6409 Grm.

4. Das Destillat von 200 CC. Filtrat erforderte 13·7 CC. Normalnatronlauge zur Neutralisation, d. h. das gesammte Filtrat enthielt 3·151 Grm. Ameisensäure. (Durch Abdampfen eines Theiles des neutralisirten Destillates, Trocknen und Wägen des Rückstandes überzeugte ich mich nochmals, dass darin ausser Ameisensäure keine andere flüchtige Säure vorhanden war.)

C. Der röthliche Rückstand aus dem Filtrat wog nach dem Trocknen bei 115° 1·6310 Grm. 0·7475 Grm. davon gaben 0·3955 Grm. Mn_3O_4 = 38·03% Mn. Der Rückstand war also oxalsaures Manganoxydul (Rechnung 38·46 % Mn).

Aus den angeführten Daten ergibt sich annähernd folgende Reactionsgleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + 4\,KMnO_4 = 3\,MnO_2 + MnC_2O_4 + 4\,KHCO_2 + 4\,H_2O$$

Es musste also unzersetzte Glukose noch in der Flüssigkeit geblieben sein und die Oxydation ging nicht zur Bildung von Kohlensäure, verlief somit gelinder als in den früher angeführten Fällen.

Nach obiger Gleichung sollten vier Moleküle (=11·243 Grm.) $KMnO_4$ ein Molekül Glukose zu Ameisensäure und Oxalsäure oxydiren; die berechneten und wirklich gefundenen Mengen der Producte verhalten sich dabei nachstehend:

	Rechnung:	Gefunden:
3 MnO_2	4·6430 Grm.	4·7250 Grm.;
MnC_2O_4	2·5440 „	2·4847 „
$4KHCO_2$	5·9848 „	5·7540 „ .

VI. Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose im Verhältniss von einem Molekül zu zwei Molekülen.

Auf 21·850 Grm. Glukose wurden in Übereinstimmung mit diesem Verhältnisse 9·589 Grm. $KMnO_4$ genommen.

A. Der Manganniederschlag

wurde wie in den früheren Fällen gereinigt. Nach dem Trocknen bei 102° C. wog derselbe 4·375 Grm.

1. 0·750 Grm. des bei 102° getrockneten Niederschlages gaben bei 105° 0·010 Grm. = 1·33% H_2O.
2. 0·740 Grm. der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0·7014 Grm. MnS = 59·92% Mn und 0·005 Grm. KCl = 0·35% K oder 0·63% K_2CO_3. [1]
3. 2·034 Grm. der bei 102° getrockneten Substanz verloren bei 105° 0·0285 Grm. = 1·40% H_2O.
4. 2·0055 Grm. des bei 105° getrockneten Niederschlages lieferten beim Glühen in einer Verbrennungsröhre mit vorgelegtem CuO 0·074 Grm. CO_2, entsprechend 3·83% $H_2C_2O_4$ = 6·09% MnC_2O_4 und 0·056 Grm. = 2·79% H_2O.

Der bei 105° getrocknete Niederschlag (= 4·315 Grm.) enthielt also 2·79% H_2O, 0·63% K_2CO_3, 6·09% MnC_2O_4 (= 0·2628 Grm.) und 91·02% MnO_2 (= 3·9275 Grm.).

Um festzustellen, ob die Menge des im Niederschlage enthaltenen MnO_2 wirklich 91% nahe kommt, wurde in demselben der wirksame Sauerstoff bestimmt: 0·432 Grm. des bei 105° getrockneten Niederschlages hatten eine $FeSO_4$-Menge oxydirt, welche 254·1 CC. Chamäleonlösung gleichkommt, wenn 1 CC. der letzteren 0·001958 Grm. Fe entspricht; daraus ergeben sich 0·38645 Grm. MnO_2 in dem Manganniederschlage, oder ..... 89·41% MnO_2;
durch Rechnung aus dem MnS nach Abzug des MnC_2O_4 gefunden ..... 91·02 „ „

Es ist also thatsächlich fast das ganze ausser dem MnC_2O_4 im Niederschlage vorhandene Mn in Form von MnO_2 darin enthalten.

---

[1] Hier gilt das ad V. *A.* 3. Gesagte.

B. Das Filtrat

wurde sammt den Waschwässern am Wasserbade eingedampft und dann auf 1000 CC. aufgelöst. Beim Abdampfen schied sich wieder, wie im vorigen Falle, ein schmutzig-rosenrother Rückstand aus, welcher aus MnC_2O_4 bestand. Das Filtrat reagirte neutral, reducirte Fehling'sche Lösung und enthielt Mangan, Oxalsäure und Ameisensäure; Essigsäure, Weinsäure und Kohlensäure konnten darin nicht nachgewiesen werden; aus der neutralen Reaction des Filtrates, sowie aus dem Umstande, dass sich die Menge der gefundenen Säuren mit den darin enthaltenen Basen deckt, folgt übrigens, dass ausser Oxalsäure und Ameisensäure keine andere Säure vorhanden sein kann.

1. 200 CC. Filtrat gaben 0·0442 Grm. MnS, das heisst im ganzen Filtrate waren 0·1397 Grm. Mn, entsprechend 0·2286 Grm. $H_2C_2O_4$ oder 0·3632 Grm. MnC_2O_4 enthalten. Im Filtrate von diesem MnS wurden 1·0562 Grm. K_2SO_4, oder im Gesammtfiltrat 2·3673 Grm. K gefunden.
2. 200 CC. Filtrat gaben in essigsaurer Lösung 0·0274 Grm. CaO; aus dem ganzen Filtrat wären somit 0·1370 Grm. CaO erhalten worden, entsprechend 0·2202 Grm. $H_2C_2O_4$ oder .....0·3498 Grm. MnC_2O_4; aus dem MnS berechnen sich.....0·3632 „ „ Im Mittel waren daher im Filtrat....0·3565 „ „
3. Zwei Ameisensäurebestimmungen in je 100 CC. des Filtrates ergaben im Mittel 2·7255 Grm. Ameisensäure im Gesammtfiltrat, entsprechend 4·977 Grm. $KHCO_2$.

C. Der röthliche Rückstand,

welcher sich beim Eindampfen des Filtrates ausgeschieden hatte, wog nach dem Trocknen bei 110° 1·490 Grm. — 0·4686 Grm. dieses Rückstandes gaben nach dem Glühen 0·250 Grm. Mn_3O_4 = 38·44% Mn (MnC_2O_4 verlangt 38·46% Mn). Der Rückstand war daher reines MnC_2O_4.

Bei diesem Processe wurde also ebenfalls nicht die ganze Glukose oxydirt; als Oxydationsproducte derselben traten nur Ameisensäure und Oxalsäure auf, wähend das $KMnO_4$ theils zu MnO_2, theils zu MnO reducirt worden ist. Mit Berücksichtigung

der Mengen der Oxydations- und Reductionsproducte lässt sich für diesen Process nachstehende Gleichung aufstellen:

$$C_6H_{12}O_6 + 4KMnO_4 = 3MnO_2 + MnC_2O_4 + 4KHCO_2 + 4H_2O.$$

Diese Gleichung ist dieselbe, wie sie für den unter V. beschriebenen Process aufgestellt wurde.

Nach diesem Schema hätten die zur Einwirkung gekommenen 9·589 Grm. $KMnO_4$ 2·731 Grm. Glukose oxydiren sollen; dabei sollten

der Theorie nach entstehen	Gefunden wurden
MnC_2O_4 .....2·1696 Grm.	2·1160 Grm.
$3MnO_2$ .....3·9600 „	3·9275 „
$4KHCO_2$ .....5·0978 „	4·9770 „

VII. Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose im Verhältniss von einem Molekül zu vier Molekülen.

Wie es dieses Verhältniss verlangt, wurden 42 Grm. Glukose mit 9·217 Grm. $KMnO_4$ oxydirt. Die Oxydation wurde wie früher bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt; nur wurden diesmal die Substanzen in concentrirterer Lösung genommen: die Glukoselösung enthielt 0·08 Grm. Substanz, die Chamäleonlösung wie gewöhnlich 0·04 Grm. in 1 CC.

Die Erscheinungen bei der Oxydation selbst waren von den früheren Fällen in nichts verschieden; der Niederschlag wurde, wie oben mehrmals angegeben, gereinigt; beim Eindampfen des Filtrates schied sich auch diesmal ein unlöslicher, krystallinischer, lichtrother Rückstand aus.

A. Der Manganniederschlag

wog nach dem Trocknen bei 100° 4·072 Grm.

1. 0·8595 Grm. desselben entliessen bei 108° 0·0175 Grm. = 2·04% H_2O.
2. 0·842 Grm. des bei 108° getrockneten Niederschlages gaben 0·8058 Grm. MnS = 60·50% Mn und 0·0104 Grm. K_2SO_4 = 0·55% K oder 0·97% K_2CO_3. [1]
3. 1·795 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei 108° 0·040 Grm. = 2·23% H_2O.

[1] Auch hier gilt das ad V. *A.* 3. Gesagte.

4. 1·755 Grm. des bei 108° entwässerten Niederschlages gaben beim Glühen im Verbrennungsrohr mit vorgelegtem CuO 0·0374 Grm. CO_2, entsprechend 2·16% $H_2C_2O_4$ oder 3·43% MnC_2O_4, — und 0·035 Grm. = 1·99% H_2O.

Im Mittel aus den zwei Wasserbestimmungen 1. und 3. enthielt daher der bei 100° getrocknete Niederschlag 2·14% H_2O, das erst beim Erhitzen auf 108° fortging; bei dieser Temperatur entwässert, hatte er ein Gewicht von 3·985 Grm. Diese Menge sollte nach den gebrachten analytischen Daten bestehen aus: 1·99% H_2O, 0·97% K_2CO_3, 3·43% MnC_2O_4 und 93·61% MnO_2.

Das im Niederschlage enthaltene MnO_2 wurde wie früher titrimetrisch mit Hilfe von $FeSO_4$- und Chamäleonlösung bestimmt.

0·5213 Grm. der bei 108° entwässerten Substanz oxydirten eine $FeSO_4$-Menge, welche 314·8 CC. Chamäleon (1 CC. = 0·001958 Grm. Fe) verbraucht hätte; dies entspricht 0·4788 Grm. MnO_2 oder ..... 91·84% MnO_2; aus der gewichtsanalytischen Bestimmung ergeben sich ..... 93·61 „ „ .

Der Niederschlag enthielt somit annähernd die berechnete Menge von MnO_2.

B. Der röthliche Rückstand,

welcher sich nach dem Eindampfen des Filtrates ausgeschieden hatte, besass nach dem Trocknen bei 110° ein Gewicht von 1·481 Grm. —0·796 Grm. dieses Rückstandes hinterliessen nach dem Glühen 0·422 Grm. Mn_3O_4 = 38·19% Mn (Rechnung für MnC_2O_4 = 38·46% Mn). Die Substanz bestand also wieder aus oxalsaurem Manganoxydul.

C. Das Filtrat.

Ausser Zucker, Ameisensäure, Oxalsäure, Mn und K konnte nichts darin nachgewiesen werden; seine Reaction war neutral. Von den 1000 CC. des gesammten Filtrates wurden einzelne Antheile folgend untersucht:

1. 200 CC. gaben 0·0560 Grm. MnS; im Ganzen daher 0·177 Grm. Mn oder 0·4602 Grm. MnC_2O_4.
2. 100 CC. gaben in essigsaurer Lösung 0·018 Grm. CaO, oder fürs ganze Filtrat 0·180 Grm. CaO, entsprechend

0·290 Grm. $H_2C_2O_4 = 0·4596$ Grm. MnC_2O_4. Aus 1. und 2. folgt, dass das Filtrat im Mittel 0·4599 Grm. MnC_2O_4 enthielt.

3. 100 CC. Filtrat gaben 0·512 Grm. K_2SO_4; im ganzen Filtrat waren somit 2·2951 Grm. K enthalten.
4. 100 CC. Filtrat gaben ein Destillat, welches 5·7 CC. Normalnatronlauge zu seiner Neutralisation erforderte, entsprechend 2·622 Grm. H_2CO_2 oder 4·788 Grm. $KHCO_2$ im ganzen Filtrat.

Nach diesen angeführten Daten ist wieder die Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + 4KMnO_4 = 3MnO_2 + MnC_2O_4 + 4KHCO_2 + 4H_2O$$

der wahrscheinliche Ausdruck des stattgehabten Processes.

Darnach sollten 9·217 Grm. $KMnO_4$ 2·625 Grm. Glukose oxydirt haben und gleichzeitig sollten entstehen:

		Gefunden wurden
$3MnO_2$	3·8064 Grm.	3·7300 Grm.
MnC_2O_4	2·0855 „	2·0776 „
$4KHCO_2$	4·9002 „	4·7880 „

Um mich zu überzeugen, ob im Filtrat wirklich nahezu 40 Grm. Glukose gelöst sind, stellte ich zunächst fest, dass es die Polarisationsebene nach rechts dreht; dann bestimmte ich in 25 CC. den Zucker mit Fehling'scher Lösung nach der von Allihn gegebenen Vorschrift; dabei wurden 0·455 Grm. metallisches Kupfer erhalten, entsprechend 0·2452 Grm. Glukose; im Gesammtfiltrat wurden so .....39·232 Grm. Glukose nachgewiesen, während der Gleichung nach .39·375 „ „ unoxydirt bleiben sollten.

Bei einer anderen Oxydation von Glukose mit $KMnO_4$, bei welcher ebenfalls vier Moleküle Zucker auf ein Molekül $KMnO_4$ zur Wirkung kamen und die genau in der bei dem Versuche VII beschriebenen Weise ausgeführt wurde, sind zwar ebenfalls nur Oxalsäure und Ameisensäure (und keine Kohlen-, Wein- und Essigsäure) unter den Oxydationsproducten aufgefunden worden; aber die Mengen dieser Producte waren andere und

überhaupt in solchen Verhältnissen, dass sich der Process nicht durch die einfachen, in den letzten drei Fällen aufgestellten Formelgleichungen ausdrücken lässt. Das Filtrat von dem Manganniederschlage reducirte auch diesmal die Fehling'sche Lösung und war rechtsdrehend; es enthielt somit ebenfalls unveränderte Glukose.

Zusammenfassung der Resultate.

Kaliumpermanganat erzeugt aus Glukose mit Leichtigkeit verhältnissmässig einfache Oxydationsproducte.

1. Bei Anwendung eines Überschusses von $KMnO_4$ und in Kochhitze wird die Glukose vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt; aus dem $KMnO_4$ entsteht dabei das Kaliumhydromanganit $KH_3Mn_4O_{10}$:

$$C_6H_{12}O_6 + 8KMnO_4 = 2KH_3Mn_4O_{10} + 3K_2CO_3 + 3CO_2 + 3H_2O.$$

2. In der Kälte spielt sich bei Anwendung eines Überschusses von $KMnO_4$ im Wesentlichen derselbe Process ab, nur ist unter den Oxydationsproducten eine Spur von Oxalsäure anwesend und das K findet sich als saures Carbonat vor:

$$C_6H_{12}O_6 + 8KMnO_4 = 2KH_3Mn_4O_{10} + 6KHCO_3.$$

3. Verringert man successive die Mengen des $KMnO_4$ und lässt es bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Glukoselösung einwirken, so bleibt unveränderter Zucker zurück und es entstehen je nach der Menge des Oxydationsmittels aus der Glukose neben Wasser: Kohlensäure, Oxalsäure und Ameisensäure, oder Oxalsäure und Ameisensäure allein; das $KMnO_4$ selbst wird theils zu MnO_2, theils zu MnO reducirt. Die relativen Mengen der auftretenden Producte sind aber auch bei Einhaltung desselben Verhältnisses zwischen Zucker und Permanganat variabel und scheinen von der Temperatur und der Concentration der Lösungen abhängig zu sein.

Über die Einwirkung der Aldehyde auf Rhodanammonium.

Von **Leon Brodsky.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1887.)

Im 18. Bande des Journ. f. prakt. Chem., Jahrg. 1878, haben M. Nencki und F. Schaffer mitgetheilt, dass, wenn Chloralhydrat mit getrocknetem und gepulvertem Rhodanammonium bis zur völligen Verflüssigung erhitzt wird, die beiden Substanzen unter Bildung eines neuen Productes aufeinander einwirken.

Die Analyse des in weissen Nadeln krystallisirenden Productes ergab die empirische Formel $C_5H_5Cl_6N_3S$ und seine Bildung aus Chloraldehyd und Rhodanammonium wurde von den genannten Autoren nach folgender Gleichung formulirt:

$$2\,CCl_3CH(OH)_2 + 2\,CNSNH_4 = C_5H_5Cl_6N_3S + CNSH + 4H_2O$$

Der Körper ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, leichter in heissem Alkohol. In wässerigen Alkalien und Mineralsäuren ebenfalls unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn bei gelindem Erwärmen auf, wobei aber Chloral entweicht. In Lösung bleibt Ammoniak an Schwefelsäure gebunden. Auch durch Erwärmen mit Kali oder Natronlauge wird diese Substanz unter völliger Zersetzung gelöst. Trocken erhitzt schmilzt der Körper nicht, sondern zersetzt sich unter Verkohlung bei etwa 180°. Durch Metalloxyde, Jod und andere Entschwefelungsagentien lässt sich diesem Körper der Schwefel nicht entziehen. Eine bestimmte Constitutionsformel haben Nencki und Schaffer für diese Substanz nicht aufgestellt. Es bedurfte dazu weiterer Untersuchungen, namentlich waren Versuche über das Verhalten anderer Aldehyde beim trockenen Erhitzen mit Rhodanammonium wünschenswerth. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Nencki habe ich das Verhalten des

Valeraldehyds, des Önanthols, des Benzaldehyds und des Zimmtaldehyds beim Erhitzen mit Rhodanammonium untersucht, jedoch nur mit Benzaldehyd eine Verbindung erhalten, die zur näheren Untersuchung einladend war. Ich will daher zunächst den Verlauf der Reaction, sowie die Eigenschaften des dabei entstehenden neuen Productes beschreiben:

Man erlangt die beste Ausbeute, wenn Benzaldehyd und trockenes, fein gepulvertes Rhodanammonium im Verhältniss von 7 : 10 erhitzt werden. Sie beträgt etwa 12—13% des verwendeten Aldehyds. Beim Erhitzen auf dem Sandbade auf 160° (Rhodanammonium schmilzt dabei schon bei 135°) bei fortwährendem Umrühren und möglichst genauem Innehalten der Temperatur entsteht unter theilweisem Vermischen beider Schichten ein gelber Körper. Die Temperatur darf nicht 165° übersteigen und nicht unter 137° sinken. Über 165° (bei 180°) bilden sich schmierige Producte. Unter 137° findet keine Einwirkung statt. Das Erhitzen dauert bei Anwendung von 70 Grm. Benzaldehyd eine bis anderthalb Stunden; zum völligen Verschwinden lassen sich die Schichten nicht bringen, es bleibt viel Benzaldehyd und Rhodanammonium unverändert. Die Ausscheidung der Körper findet nur allmälig statt. Die Reaction ist schneller zu Ende, wenn man einen grösseren Kolben nimmt, wodurch die Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine grössere ist. Während der Reaction entweichen Wasserdampf und etwas Ammoniak. Die noch flüssige Schmelze wird in das 20fache Volumen kalten Wassers gegossen, wobei sie erstarrt. Die fest gewordene Masse wird einigemal mit frischem Wasser stehen gelassen, das Wasser abgegossen und zur Befreiung von überschüssigem Benzaldehyd mit sehr wenig absolutem Alkohol auf dem Wasserbade digerirt, wobei die Masse zu einem, von harzigen Beimengungen fast freien Krystallbrei zerfällt. Die Krystallmasse wird aus 70% Alkohol zweimal umkrystallisirt und ist dann vollständig rein. Der Verlust an Substanz ist beim Umkrystallisiren sehr gering.

Der Körper, den ich aus weiter unten anzuführenden Gründen Benzylidenthiobiuret nennen werde, ist in Wasser fast unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, leichter löslich in kochendem Alkohol. Die Lösung erfolgt nur äusserst langsam. Durch verdünnte wässerige Alkalien und Barythydrat

wird er gelöst, aus der Lösung aber durch alle Säuren, selbst CO_2, unverändert abgeschieden. Kohlensaure Alkalien lösen ihn beim Erwärmen auf; beim Erkalten der Lösungen scheidet sich der Körper unverändert aus. Concentrirtes Ammoniak löst ihn ziemlich leicht unter geringer Zersetzung; beim Verdunsten des Ammoniaks krystallisirt der grösste Theil der Substanz ebenfalls unverändert aus. Durch concentrirte Alkalien und Barytwasser (25—50%) wird der Körper gespalten. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn beim Erwärmen auf; beim Vermischen mit Wasser scheidet er sich unverändert aus. Verdünnte, sowie concentrirte Salpetersäure lösen ihn schon in der Kälte unter starker Entwicklung rother Dämpfe auf, wobei aber kein Nitroproduct erhältlich war. An Metalloxyde gibt er den Schwefel nicht ab, sondern bildet mit ihnen Salze.

Der Körper zeigt unter dem Mikroskop dicke Prismen, sehr oft büschelförmig gruppirt. Er schmilzt bei 237°, zersetzt sich aber sofort unter Entwicklung von Gasen. Er enthält kein Krystallwasser und ist nicht hygroskopisch. An der Luft getrocknet, verliert er beim Erhitzen auf 110° nichts an Gewicht. Die zu Analysen verwendete Substanz wurde bei 110° im Luftbad getrocknet und ergab folgende Zahlen:

0·2512 Grm. der Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0·4483 Grm. CO_2 und 0·1030 H_2O oder 48·68% C. und 4·57% H;

0·3108 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0·5503 Grm. CO_2 und 0·1232 Grm. H_2O oder 48·3% C. und 4·47% H;

0·2447 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 43·7 CCm. Gas bei 712·0 Druck und 18·0° T oder 19·2% N;

0·2746 Grm. Substanz in zugeschmolzenem Rohr auf 280° erhitzt bis kein Druck mehr vorhanden war, gaben 0·5783 Grm. $BaSO_4$ oder 28·87% S.

Die Zusammenstellung der analytischen Data ergibt daher die empirische Formel: $C_9H_9N_3S_2$.

	Gefunden		Theorie
C_9	48·68 und	48· 3%	48·43%
H_9	4·57	4·47%	4·04%
N_3		19· 2%	18·93%
S_2		28·87%	28·70%

Obgleich das neue Product eine neutrale Verbindung ist und eine alkoholische Lösung Lakmuspapier nicht röthet, so geben doch die Lösungen der Substanz mit schweren Metallen Salze.

Die Salze der Schwermetalle werden erhalten durch Kochen der Hydroxyde mit einer alkoholischen Lösung der Substanz oder direct durch Fällen der Letzteren mit alkoholischen Lösungen der Metallsalze. In diesen beiden letzten Fällen werden aber Salze von sehr verschiedener Zusammensetzung erhalten, was seinen Grund darin hat, dass die Substanz fähig ist, zwei Reihen von Salzen zu geben, worin ein oder zwei Wasserstoffe durch Metalle ersetzt werden können. Es gelang mir, reines Silbersalz darzustellen, indem ich eine verdünnte, kochend heisse Lösung der Substanz in überschüssige ebensolche Lösung von Silbernitrat hineingoss. Die Letztere muss etwas freie Salpetersäure enthalten.

Dieses Salz fällt aus der Lösung als ein weisser amorpher Niederschlag, der sich nur schwer absetzt und am Licht schwach gelblich wird, ohne jedoch seine Zusammensetzung merklich zu verändern. Das Salz ist in Säuren und Ammoniak unlöslich, leicht löslich dagegen in Cyankali, woraus es durch verdünnte Schwefelsäure ganz rein und unverändert abgeschieden wird. Die letzte Eigenschaft kann sogar zu seiner Reinigung und zur Entfernung etwa überschüssigen freien Benzylidenthiobiurets dienen, das in Cyankali ganz unlöslich ist. Über 115° erhitzt, zersetzt sich das Salz augenblicklich unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes, welches beim stärkeren Erhitzen beim Luftzutritt ganz reines Silber hinterlässt Das zur Analyse verwendete Salz wurde lange Zeit mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei etwa 50° C. getrocknet. Das Waschen musste mittelst der Luftpumpe bewirkt werden, da sich das Salz viel schwerer als Eisenoxydhydrat auswaschen lässt.

0·2185 Grm. des Silbersalzes, mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0·1958 Grm. CO_2 und 0·034 Grm. H_2O oder 24·44% C und 1·91% H;

0·1482 Grm. Substanz hinterlassen beim Glühen 0·0734 Grm. Silber oder 49·53%;

0·2184 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 19·2 CCm. Gas bei 715 Druck und 32° T. oder 9·15% N.

Daraus lässt sich die empirische Formel des Silbersalzes ableiten:

	Theorie	Gefunden $C_9H_7Ag_2N_3S_2$
C_9	24·71%	24·44%
H_7	1·60%	1·91%
Ag_2	49·43%	49·52%
N_3	9·61%	9·15%
S	14·64%	—

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Kupferchlorid mit einer alkoholischen Lösung des Benzylidenthiobiurets entstehen je nach der Menge der angewendeten Reagentien, unter sonst gleichen Umständen, verschieden gefärbte Niederschläge (gelb bis dunkelgrün), jedoch von keiner constanten Zusammensetzung.

Das Bleisalz wurde erhalten durch Vermischen alkoholischer Lösungen des Benzylidenthiobiurets und Bleiacetat. Es ist ein weisser, amorpher, in Wasser unlöslicher, in überschüssigem Bleiacetat löslicher Niederschlag, der durch Wasser, Kohlensäure und Essigsäure leicht zersetzt wird. Nach langem Auswaschen mit Wasser enthielt das Salz nur 5·43% Pb. Unter dem Mikroskop erscheint das Product ganz homogen und amorph.

Die Diacetylverbindung. Wird der Körper $C_9H_9N_3S_2$ mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler etwa eine halbe Stunde gekocht, so löst er sich allmälig in dem Anhydrid mit schwach röthlicher Farbe auf. Man versetzt zweckmässig hierauf die erkaltete Lösung zunächst mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol und sodann mit viel Wasser, wobei das entstandene Product als ein gelblicher Niederschlag abgeschieden wird. Man lässt absetzen, filtrirt und krystallisirt den Nieder-

schlag aus heissem Alkohol um, woraus beim Erkalten die Acetylverbindung mit etwas unverändertem Benzylidenthiobiuret krystallisirt. Man trennt die beiden Verbindungen durch Äther, worin das Benzylidenthiobiuret nur wenig, die Acetylverbindung hingegen leicht löslich ist.

Die Diacetylverbindung krystallisirt in gelben, dicken, mikroskopischen, stark glänzenden Tafeln, die in Wasser und Chloroform unlöslich, in Äther und heissem Wasser leicht löslich sind; weniger leicht in kaltem Alkohol. Durch längeres Kochen mit absolutem Alkohol wird zum Theil das Benzylidenthiobiuret regenerirt; viel rascher geschieht dies durch Ammoniak. Sie gibt mit $AgNO_3$ einen gelben, mit $CuCl_2$ einen braunen Niederschlag. Sie schmilzt bei 189° zu einer klaren gelbrothen Flüssigkeit, die sich aber gleich weiter zersetzt.

Der Körper enthält kein Krystallwasser und ist nicht hygroscopisch. Die Substanz wurde bei 110° im Luftbade getrocknet und ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0·3118 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0·5776 CO_2 und 0·1210 H_2O oder 50·52% C und 4·35% H;

0·2119 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 27·6 CCm. Gas bei 716 Mm. Druck und 26° T. oder 13·54% N;

0·2603 Grm. gaben, mit Kalihydrat und Salpeter geschmolzen, 0·3986 Grm. $BaSO_4$ oder 0·0547 Grm. S = 21·01%.

Die Zusammenstellung der analytischen Daten zeigt, dass die Substanz ein Benzylidenthiobiuret ist, in welchem zwei Wasserstoffe durch Acetyl ersetzt sind.

Versuch		Theorie $C_9H_7N_3S_2(C_2H_3O)_2$	
C_{13}	50·52%	C	50·81%
H_{13}	4·35%	H	4·23%
N_3	13·54%	N	13·68%
S_2	21·01%	S	20·85%
O_2	—	O	10·42%

Zersetzung des Benzylidenthiobiurets durch Barythydrat.

10 Grm. Substanz wurden mit 100 Grm. Barythydrat und 240 Grm. Wasser in einem Kolben auf dem Wasserbade 4 Stunden lang erhitzt und in das Gemisch fortwährend Dampf eingeleitet. Der Kolben war mit einem Kühler verbunden, der in eine Vorlage mündete. Es wurde so lange erhitzt, bis das Destillat neutral reagirte. Das Destillat enthielt Benzaldehyd, welches sich am Boden der Vorlage in grossen Tropfen ansammelte. Die Flüssigkeit im Kolben zuerst ganz klar (da sich die Substanz in der Barytlösung sofort aufgelöst hat), trübt sich bald durch Ausscheidung von kohlensaurem Barium, wird gelb und riecht nach Schwefelwasserstoff. Nach Beendigung der Reaction wurde in die Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet, um den Baryt zu entfernen. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und auf die darin gelösten Stoffe untersucht. In dem Filtrat konnten durch die Eisenreaction Rhodanbarium, sowie auch Sulfoharnstoff nachgewiesen werden. Der Nachweis des letzteren Körpers geschah mittelst Aldehydammoniak. Erwärmt man nach Nencki (Berl. chem. Ber. 1874, S. 162) concentrirte wässerige Lösungen von Sulfoharnstoff und Aldehydammoniak, so erstarrt die Lösung, sobald sie zu kochen beginnt, zu einem Krystallbrei von schwer löslichen kleinen Nadeln der Verbindung: $C_5H_{11}N_3S$, auf die ich später noch zurückkommen werde. Dieses Verhalten des Sulfoharnstoffes ist sehr charakteristisch und genau das gleiche Verhalten gegen Aldehydammoniak zeigte die von mir durch Kochen mit Barythydrat erhaltene Lösung. Die letztere, mit Metalloxyden gekocht, gab schwarze Niederschläge von Metallsulfiden, so dass die Gegenwart von Sulfoharnstoff unter den Spaltungsproducten des Benzylidenthiobiurets nicht bezweifelt werden kann.

Schwefelwasserstoff, Ammoniak und CO_2 sind secundäre Spaltungsproducte des Thioharnstoffes durch Barythydrat. Verfährt man in der oben beschriebenen Weise, so wird das Benzylidenthiobiuret vollständig gespalten. Der nach dem Einleiten von Kohlensäure abfiltrirte Niederschlag löst sich ohne Rückstand in verdünnter Salzsäure. Kocht man am Rückflusskühler, so

entstehen ausserdem aus dem Benzaldehyd und Rhodanammonium Producte, wie: Benzoësäure, Persulfocyansäure und Cyanwasserstoffsäure.

Die Spaltung kann folgendermassen formulirt werden:

$$C_9H_9N_3H_2 + H_2O = C_6H_5CHO + CNSH + CSN_2H_4$$

und die Bildung der Nebenproducte

$$CSN_2S_4 + 2\,H_2O = H_2S + 2\,NH_3 + CO_2.$$

Die Thatsache, dass alle Entschwefelungsagentien den Schwefel dem Körper nicht entziehen können, deutet darauf hin, dass der Schwefel nicht mit seinen beiden Valenzen an Kohlenstoff gebunden ist. Die leichte Zersetzbarkeit der Salze des Benzylidenthiobiurets schon durch Kohlensäure, sowie die Bildung des Silbersulfids beim Erhitzen des Silbersalzes auf 115°, sowie die zwei durch Silber oder Acetyl im Molekül ersetzbaren Wasserstoffe deuten die Gegenwart zweier Sulfhydrile an. Auf Grund dieser Thatsachen lässt sich die Bildung und die molekulare Structur der Verbindung $C_9H_9N_3S_2$ folgendermassen erklären:

Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Rhodanammonium auf 160° C. verwandelt sich zunächst ein Theil des letzteren in Sulfoharnstoff. In der zweiten Phase der Reaction bildet sich entweder aus zwei Molekülen des Sulfoharnstoffes unter Abspaltung von Ammoniak oder durch Addition von Sulfocyansäure zu Sulfoharnstoff das Thiobiuret:

$$(CSN_2H_4)_2 = C_2S_2N_3H_5 + NH_3$$

oder:

$$CSN_2H_4 + CNSH = C_2S_2N_3H_5$$

Im Momente des Entstehens des Thiobiurets bildet der Sauerstoff des Benzaldehyds mit zwei Wasserstoffen des ersteren ein Molekül Wasser und die neue Verbindung:

$$C_2S_2N_3H_5 + C_6H_5CHO = C_9H_9N_3S_2 + H_2O.$$

Der Sulfoharnstoff par excellence hat nach allen bisherigen Untersuchungen die Structurformel $C{=}S{<}^{NH_2}_{NH_2}$. Nun ist aber durch Liebermann und seine Schüler (Berl. chem. Ber. 1879, S. 1588 und 1880 S. 682) bekannt, wie leicht bei der Bildung substituirter Thioharnstoffe die Verschiebung im Molekül des Thioharnstoffes

im Sinne der Gleichung: $C(=S)(NH_2)_2 = HS-C(=NH)NH_2$ stattfindet.

Der durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Sulfoharnstoff entstehende Glykotylsulfoharnstoff hat z. B. nach Liebermann's Untersuchungen nicht die Structurformel: $C(=S)(NH-CH_2)(NH-CO)$, sondern

ist nach der Formel $C(=NH)(S-CH_2)(NH-CO)$ zusammengesetzt. Für das Thiobiuret sind darnach ebenfalls zwei Structurformeln möglich. Entweder:

1) $S=C(NH_2)-NH-C(=S)-NH_2$,

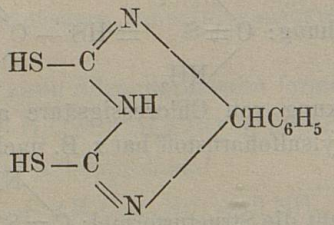
also dem Biuret entsprechend, oder auch

2) $C(=NH)(SH)-NH-C(SH)=NH$

Das Benzylidenthiobiuret würde darnach, je nachdem man der einen oder der anderen Formel den Vorzug gibt, nach der Structurformel:

1) $S=C(NH)-NH-C(S)-NH$ mit CHC_6H_5

oder auch

2) 

zusammengesetzt sein.

Mit Rücksicht darauf, dass das von mir erhaltene Benzylidenthiobiuret sich nicht leicht entschwefeln lässt und zwei durch Metall oder Acetyl ersetzbare Wasserstoffe enthält, was für die Gegenwart zweier Sulfhydrilgruppen spricht, glaube ich, dass die zweite Formel vorzuziehen ist.

Zimmtaldehyd.

Wird ein Gemenge von Zimmtaldehyd mit trockenem, fein gepulvertem Rhodanammonium erhitzt, so findet auch hier bei 160° eine heftige, von starkem Schäumen begleitete Einwirkung der beiden Körper auf einander statt. Es bildet sich eine dunkelbraune, feste Masse, die sich nicht ausgiessen lässt, so dass es nöthig ist, den Kolben zu zerschlagen, um das Product zu erhalten. Mit Alkohol erwärmt schmilzt die Masse schon bei 50° ist aber darin schwer löslich. Durch Zusatz von Wasser, sowie durch Verdunsten der alkoholischen Lösung werden nur amorphe Produkte erhalten, die aus Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol nicht krystallisiren. Durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Verdunsten erhielt ich zwei Substanzen, von denen die eine bei 171° und die andere bei 220° schmilzt. Sie enthalten aber keinen Stickstoff. In Alkalien und Säuren sind sie unlöslich und werden auch beim Kochen nicht angegriffen.

Valeraldehyd und Önanthol.

50 Grm. Valeraldehyd wurden mit 80 Grm. Rhodanammonium zuerst im Wasserbade, dann immer höher bis auf 160° am Rückflusskühler erhitzt. Rhodanammonium schmilzt dabei schon unter 100°. Obwohl nun Valeraldehyd bei 92·5° (Isopropylacetaldehyd) siedet, fand selbst bei 160° nur sehr schwaches Sieden

statt, so dass im Kühler keine herunterfliessenden Tropfen bemerkbar waren. Der Aldehydgeruch verschwand vollständig. Nach einstündigem Erhitzen auf 160° liess ich die Schmelze erkalten. Über dem erstarrten Rhodanammonium scheidet sich eine dunkelrothe, sehr zähe Flüssigkeit ab, die in Alkohol, Äther und Essigsäureanhydrid leicht löslich ist und erst bei vollständigem Verdampfen des Lösungsmittels unverändert zurückbleibt. In Wasser ist sie unlöslich. Es liess sich daraus kein fester Körper isoliren; mit Salzen schwerer Metalle erhielt ich keine Niederschläge.

Das Verhalten des Önanthols ist dem des Valeraldehyds vollkommen analog.

Aus allem Vorhergehenden ergibt es sich nun, dass die Einwirkung von Benzaldehyd auf Rhodanammonium nach anderem Modus stattfindet, als dies beim Chloral der Fall ist. Schon die empirische Bildungsgleichung ist in beiden Fällen eine verschiedene. Man hat nämlich:

1) $(CCl_3CHO)_2 + (CNSNH_4)_2 = C_5H_5Cl_6N_3S + CNSH + 2H_2O$

2) $C_6H_5CHO + (CNSNH_4)_2 = C_9H_9N_3S_2 + NH_3 + H_2O.$

Man kann mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass der aus Benzaldehyd erhaltene Körper wirklich Benzylidenthiobiuret ist. Das aus Chloral erhaltene Product kann schon deshalb nicht als Derivat des Biurets angesehen werden, da es weniger C und S im Molekül enthält. Es existirt dagegen eine ebenfalls von Nencki erhaltene Verbindung, welche uns über die Natur des aus Chloral entstandenen Productes Aufklärung verschafft.

Durch Erhitzen von Sulfoharnstoff mit Acetaldehyd in zugeschmolzenen Röhren erhielt Reynolds den Äthylidensulfoharnstoff gemäss der Gleichung (Berl. chem. Ber. J. 1874, S. 162):

$$CH_3CHO + CS\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} = CH_3CH\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}CS + H_2O.$$

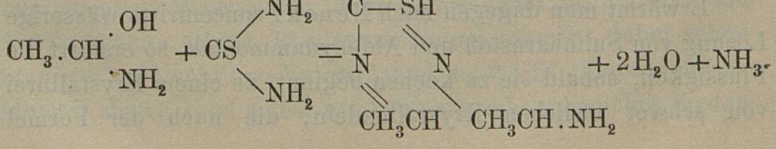
Erwärmt man dagegen nach Nencki concentrirte wässerige Lösung von Sulfoharnstoff und Aldehydammoniak, so erstarrt die Flüssigkeit, sobald sie zu kochen beginnt, zu einem Krystallbrei von schwer löslichen Krystallnadeln, die nach der Formel

$C_5H_{11}N_3S$ zusammengesetzt sind. Die Entstehung dieser Verbindung erfolgt nach der Gleichung:

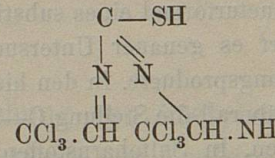
$$2(CH_3CHONH_3) + CSN_2H_4 = C_5H_{11}N_3S + 2H_2O + NH_3.$$

Der Körper $C_5H_{11}N_3S$ hat, wie man sieht, die gleiche empirische Zusammensetzung, wie das aus Chloral und Rhodanammonium erhaltene Product, mit dem Unterschiede, dass hier sechs Wasserstoffe durch sechs Chlore ersetzt sind. Auch in seinem chemischen Verhalten ist die Verbindung $C_5H_5Cl_6N_3S$ der anderen analog; nur ist der Körper aus Aldehyd weniger beständig, als das aus Chloral erhaltene Product. Während das letztere erst durch concentrirte Schwefelsäure unter Entwicklung von Chloral zersetzt wird, wird die Verbindung aus Aldehydammoniak schon durch Kochen mit Wasser allmälig in Aldehyd, Ammoniak und Sulfoharnstoff gespalten. Viel rascher wird die obige Zersetzung durch verdünnte Säuren bewirkt. Als Nencki in einem Versuche 20 Grm. Substanz in Wasser suspendirte und mit etwas mehr als äquivalenter Menge Chlorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade erwärmte, begann bei etwa 50° die Substanz sich zu lösen; es destillirte reiner Aldehyd über und der auf dem Wasserbade verdunstete Rückstand bestand nur aus Sulfoharnstoff und Salmiak. Ähnlich wie das Product aus Chloral und Rhodanammonium wird die Verbindung $C_5H_{11}N_3S$ durch Jod und Metalloxyde nicht entschwefelt. Dass das Product aus Chloral ein Derivat des Sulfoharnstoffes ist, habe ich übrigens durch Spaltung desselben mittelst Barythydrat nachweisen können. Der Körper $C_5H_5Cl_6N_3S$ wurde mit Barytwasser bis zur völligen Lösung am Rückflusskühler gekocht; hierauf wurde filtrirt, aus dem Filtrate das Baryt entfernt und die barytfreie Lösung auf dem Wasserbade zum Syrup verdunstet, woraus beim Erkalten Sulfoharnstoff auskrystallisirte, der dann durch verschiedene Reactionen als solcher identificirt wurde.

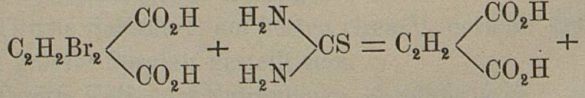
Der Körper $C_5H_{11}N_3S$ entsteht aus Aldehydammoniak und Sulfoharnstoff jedenfalls nach folgendem Schema:



Nach der Analogie hat daher der Körper $C_5H_5Cl_6N_3S$ die Structurformel:



Obgleich Sulfoharnstoff vier Wasserstoffe enthält und durch zwei Äthylidengruppen (CH_3CH) gerade vier Wasserstoffe substituirbar sind, sehen wir in den beiden obigen Verbindungen, dass nur drei Wasserstoffe durch Aldehydreste ersetzt wurden. Dieser Umstand spricht entschieden dafür, dass bei der Entstehung dieser substituirten Thioharnstoffe das Schwefelatom aus der Stellung C = S in die Stellung C — SH verschoben worden ist. Es ist nicht richtig und dem wahren Sachverhalte nicht entsprechend, wenn alle substituirten Thioharnstoffe als von gleicher molecularer Structur angesehen werden. Das Schwefelatom im Sulfoharnstoff ist viel loser von den übrigen Atomen festgehalten, als wie dies mit dem Sauerstoffatom im gewöhnlichen Harnstoff der Fall ist, weshalb es auch viel leichter einer Verschiebung noch innerhalb des Moleküls fähig ist. Wie leicht der Schwefel im Sulfoharnstoff verschiebbar oder geradezu abspaltbar sei, das zeigen am besten die im hiesigen Laboratorium untersuchten Derivate des Sulfoharnstoffes und der Dibromsäuren.[1] Erwärmt man z. B. wässerige Lösung von Sulfoharnstoff und Dibrombernsteinsäure zum Sieden, so scheiden sich sofort Schwefel und Fumarsäure aus. Die Reaction zwischen Dibrombernsteinsäure und Sulfoharnstoff verläuft ganz glatt im Sinne folgender Gleichung:



Bibrombernsteinsäure — Sulfoharnstoff — Fumarsäure

$$+ CN_2H_2 + 2(HBr) + S$$

Cyanamid.

[1] Vergl. Nencki und Sieber. Journ. für prakt. Chemie. Bd. 25 S. 72, 1882 und Trzciński, Berliner chem. Berichte. 1883, S. 1057.

Es ist daher nicht leicht zu bestimmen, wie das Schwefelatom in den substituirten Sulfoharnstoffen gebunden ist. Nur um die wahrscheinliche Structurformel eines substituirten Thioharnstoffes aufzustellen, bedarf es genauer Untersuchung seiner weiteren Derivate und Spaltungsproducte. In den hier beschriebenen Sulfoharnstoffen wurde überall die Stellung C—SH als die wahrscheinlichere angenommen. In Sulfoharnstoffen, die sich leicht entschwefeln lassen, wie z. B. Acetylsulfoharnstoff, ist dagegen die Annahme wahrscheinlicher, dass hier, wie im Sulfoharnstoffe selbst, der Schwefel mit seinen beiden Valenzen an Kohlenstoff gebunden ist.

Nencki's Laboratorium in Bern.

Über die Untersuchung von Acetylverbindungen und eine neue Methode zur Analyse der Fette.

Von **R. Benedikt** und **F. Ulzer.**

(Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jänner 1887.)

In den meisten Acetylverbindungen, welche sich von Körpern der Fettreihe ableiten, lässt sich die Acetylbestimmung sehr leicht in der Weise vornehmen, dass man durch Titration die Alkalimenge bestimmt, welche zur vollständigen Verseifung benöthigt wird. Weniger allgemein anwendbar ist diese Methode bei aromatischen Verbindungen, indem sie nämlich voraussetzt, dass sich die Muttersubstanz der Acetylverbindung beim Kochen mit alkoholischem Kali entweder gar nicht oder in so glatter Weise zersetze, dass die dazu nöthige Kalimenge genau berechnet oder durch den Versuch ermittelt werden kann.

Zur Ausführung des Verfahrens bedient man sich mit Vortheil der von Köttstofer [1] zur Bestimmung der Verseifungszahl von Fetten, insbesondere von Butter und Buttersurrogaten gegebenen Vorschrift, welche, von verschiedenen Autoren modificirt, gegenwärtig in folgender Weise ausgeführt wird:

Man bereitet folgende Lösungen:

1. Titrirte Salzsäure, am besten circa $^1/_2$-normal. Der Titer muss mit grosser Sorgfalt gestellt sein.

2. Titrirte Kali- oder Natronlauge, ebenfalls circa $^1/_2$-normal.

3. Alkoholische Kalilauge. Man löst ungefähr 30 Grm. aus Alkohol gereinigten Kalihydrates in möglichst wenig Wasser und verdünnt mit fuselfreiem Weingeist auf 1 Liter. Man lässt die Lösung zwei Tage stehen und filtrirt sie in eine Flasche, in deren

[1] Zeitschrift f. analyt. Chemie 18, 199.

Hals man einen Kautschukpfropfen eingepasst hat, durch dessen einfache Bohrung eine bis an den Boden der Flasche reichende 25 CCm.-Pipette hindurchgeht. Dieselbe ist an ihrem oberen Ende mit einem Stückchen Schlauch und Quetschhahn verschlossen. Die Flasche wird an einem gleichmässig warmen Orte aufbewahrt. War der Weingeist rein, so nimmt die Flüssigkeit auch nach längerem Stehen keine braune, sondern nur eine gelbliche Färbung an.

4. Alkoholische Phenolphtaleïnlösung mit circa 1 Grm. des Farbstoffes in 200 CCm. Weingeist. In den Kautschukpfropfen der Flasche ist eine 1 CCm.-Pipette eingesetzt.

Die Menge der zur Analyse zu verwendenden Substanz hängt von ihrem Acetylgehalt ab, sie soll so gewählt werden, dass zu ihrer Verseifung 12—20 CCm. der alkoholischen Kalilauge verbraucht werden. Von Substanzen mit grosem Acetylgehalt kann man zur Erhöhung der Genauigkeit des Resultates die doppelte Menge nehmen, nur müssen dann 50 CCm. der alkoholischen Kalilauge an Stelle der unten vorgeschriebenen 25 CCm. zur Verseifung verwendet werden.

Die Substanz (meist 1—2 Grm.) wird in einem weithalsigen Kölbchen von 100—150 CCm. Inhalt abgewogen. Dann füllt man die in die Vorrathsflasche eingesetzte 25 CCm.-Pipette genau bis zur Marke mit alkoholischer Kalilauge und lässt dieselbe in den Kolben fliessen. Ist die Hauptmenge abgelaufen, so lässt man noch einige Zeit abtropfen, wobei man die nachfliessenden Tropfen zählt, um bei allen folgenden Versuchen die Pipette genau bis zu demselben Punkte entleeren zu können. Sodann erhitzt man den mit einem kleinen Trichter bedeckten Kolben 15 Minuten auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden, fügt 1 CCm. Phenolphtaleïnlösung zu und titrirt mit Salzsäure bis zur Entfärbung zurück.

In genau derselben Weise stellt man den Titer der alkoholischen Kalilösung. Man erwärmt also wieder 25 CCm. derselben 15 Minuten auf dem Wasserbade und titrirt sodann mit Salzsäure. Da ihr Titer etwas veränderlich ist, so wird er vor jeder Versuchsreihe neu gestellt.

Aus der Differenz zwischen der zweiten und ersten Titrirung lässt sich die Kalimenge leicht berechnen, welche zur Verseifung

der Substanz nothwendig war, und daraus ergibt sich weiter die Verseifungszahl, d. i. die Anzahl Milligramme Kalihydrat, welche zur Verseifung von 1 Grm. der acetylirten Substanz verbraucht werden.

Ist die zu untersuchende Verbindung eine Säure, so wird ein Theil des Kalihydrates zur Absättigung der Carboxylgruppe, der Rest zur eigentlichen Verseifung, d. i. zur Neutralisation der entstehenden Essigsäure verwendet. In solchen Fällen kann die Verseifungszahl als die Summe der „Säurezahl" und der „Acetylzahl" angesehen werden.

Moleculargewichtsbestimmung von Fettalkoholen. [1]

Das Molekulargewicht höherer Fettalkohole, ferner des Cholesterins und ähnlicher Verbindungen lässt sich durch Ermittlung der Verseifungszahl ihrer Essigsäureester ebenso sicher und auf einfachere Weise bestimmen, als nach der schönen Methode von C. Hell. [2]

Man stellt durch Kochen mit dem gleichen bis doppelten Gewichte Essigsäureanhydrid den Essigester her, giesst die heisse Mischung in Wasser ein und kocht wiederholt mit Wasser aus. Das Product kann endlich noch aus Weingeist umkrystallisirt werden. Sodann bestimmt man die Verseifungszahl.

Als Beispiel sei die Moleculargewichtsbestimmung des Cetylalkohols angeführt:

Titer der Salzsäure: 1 CCm. HCl = 0·02577 Grm. KHO.
25 CC. alkoholische Kalilauge = 30·35 CCm. HCl.

2·5715 Grm. Cetylessigsäureester wurden mit 25 CCm. alkoholischer Kalilauge verseift, zum Zurücktitriren 10·90 CCm. HCl. verbraucht.

Somit ist die 30·35—10·90 = 19·45 CCm. Salzsäure entsprechende Kalihydratmenge zur Verseifung verwendet worden, also 19·45 × 0·02577 = 0·5012 Grm. KHO. Die Verseifungszahl ist sonach

$$501 \cdot 2 : 2 \cdot 5715 = 194 \cdot 9.$$

---

[1] Vergl. auch Benedikt: Analyse der Fette und Wachsarten. pag. 116.
[2] Liebig's Ann. 223, 269.

Das Moleculargewicht (M) des Essigsäureesters ergibt sich aus der Proportion:

$$M : 56 \cdot 1 = 1000 : 194 \cdot 9,$$

daraus folgt $M = 287 \cdot 7$, während es sich aus der Formel $C_{16}H_{33}O \cdot C_2H_3O$ zu 284 berechnet.

Von dem in dieser Weise ermittelten Moleculargewicht des Essigsäureesters hat man in allen Fällen 42 (entsprechend C_2H_2O) abzuziehen, um das gesuchte Moleculargewicht des Alkohols zu finden.

In gleicher Weise wurde das Moleculargewicht des Cholesterins ermittelt. Die Bestimmung ergab $M = 368 \cdot 4$, während das aus der Formel $C_{26}H_{44}O$ berechnete Moleculargewicht 372 ist.

Untersuchung von Oxysäuren.

Die Säurezahl und daraus das Moleculargewicht organischer Säuren lässt sich bekanntlich sehr rasch durch Titration der weingeistigen Lösung von circa 5 Grm. der Säure mit wässriger $^1/_2$-Normallauge unter Anwendung von Phenolphtalëin als Indicator ermitteln. Will man erfahren, wie viele Hydroxylgruppen in der Formel der Säure enthalten sind, so acetylirt man die Säure in gewohnter Weise, reinigt das Product durch wiederholtes Auskochen mit Wasser, dem man zum Schlusse noch ein Umkrystallisiren aus Weingeist folgen lassen kann, und bestimmt nunmehr die Säurezahl und die Verseifungszahl der acetylirten Säure. Je nachdem die Acetylzahl 1, 2, 3 .....n-mal so gross als die Säurezahl ist, enthält die Verbindung 1, 2, 3, ...n Acetylgruppen, respective die nicht acetylirte Säure Hydroxylgruppen.

Will man dieses Verfahren zur Untersuchung von aromatischen Säuren, Farbstoffen etc. anwenden, so muss man zurerst die ursprüngliche, nicht acetylirte Substanz auf ihr Verhalten gegen alkoholische Kalilauge prüfen. Dazu verfährt man genau wie bei der Bestimmung der Verseifungszahl. Das Verfahren ist anwendbar, wenn dabei die Verseifungszahl 0 gefunden wird, oder wenn sich eine in mehreren Versuchen constante Verseifungszahl ergibt. Wir behalten uns vor, über eine Reihe derartiger Versuche demnächst ausführlich zu berichten.

Als Beispiel für die Untersuchung von Oxyfettsäuren sei die Dioxystearinsäure angeführt.

	Gefunden:	Berechnet:
Säurezahl der Acetyldioxystearinsäure	139·0	140·2
Verseifungszahl „ „ „	412·2	420·6
Acetylzahl.....	273·2	280·4

Somit verhält sich die gefundene Acetylzahl zur Säurezahl nahezu wie 2 : 1.

Untersuchung von Fetten.

Durch Anwendung dieses Verfahrens lässt sich eine Lücke ausfüllen, welche die Analyse der Fette bisher aufwies.

Die natürlichen Fette bestehen, wenn wir von wachsartigen Beimengungen und geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen absehen, aus Glyceriden von flüchtigen, wasserlöslichen und nichtflüchtigen, unlöslichen Fettsäuren. Die nichtflüchtigen Fettsäuren kann man in gesättigte und ungesättigte unterscheiden oder die Eintheilung in der Weise vornehmen, dass man die Oxyfettsäuren jenen Säuren gegenüber stellt, welche keine Hydroxylgruppen enthalten.

Die Fettanalyse begründet ihre „quantitativen Reactionen" zur Unterscheidung der Fette auf dem grösseren oder geringeren Gehalt derselben an den genannten Gruppen von Fettsäuren.

Das Reichert'sche Verfahren liefert ein Mass für den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren.

Die Hehner'sche Methode lehrt die Menge der unlöslichen Fettsäuren bestimmen.

Das nach v. Hübl gemessene Jodadditionsvermögen gestattet, Schlüsse auf den Gehalt eines Fettes an ungesättigten Säuren zu ziehen.

Nur zur Bestimmung des Gehaltes an Oxyfettsäuren hatte man bisher kein Hilfsmittel. Durch Anwendung unserer Methode lässt sich der Hydroxylgehalt und, wenn die Natur der Oxysäure bekannt ist, auch der Gehalt des Fettes an dieser Säure genau ermitteln. Man ist dann im Stande zu entscheiden, ob ein Fett überhaupt Oxysäuren enthalte, Fette von bekanntem Oxyfett-

säuregehalt zu identificiren und in einigen Fällen Verfälschungen qualitativ und quantitativ nachzuweisen.

Wir haben vorläufig die wichtigsten Öle in den Bereich unserer Untersuchung gezogen.

100 Grm. des Öles werden mit 70 Grm. in 50 CCm. Wasser gelösten Kalihydrates und 150 CCm. starken Weingeists bis zur vollständigen Verseifung am Rückflusskühler gekocht. Der Kolbeninhalt wird in eine geräumige Schale ausgegossen, mit einem Liter Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und so lange gekocht, bis die Fettsäuren als vollkommen klare Schichte oben aufschwimmen und der Alkohol vertrieben ist. Die Fettschichte wird noch zweimal mit Wasser ausgekocht, dann durch Abhebern oder mittelst des Scheidetrichters vom Wasser getrennt und in ein kleines Becherglas gegossen, aus welchem sie nach dem völligen Absetzen des Wassers im Lufttrockenkasten bei einer ihren Schmelzpunkt um 20—30° übersteigenden Temperatur auf ein trockenes Filter gegossen werden.

50 Grm. der Fettsäuren werden sodann mit 40 Grm. Essigsäureanhydrid zwei Stunden in einem Kölbchen mit Rückflussrohr gekocht, die Mischung in ein hohes Becherglas von einem Liter Inhalt entleert, mit 500—600 CCm. heissem Wasser übergossen und gekocht[1]. Um ein Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden, leitet man durch ein nahe dem Boden des Bechers mündendes Capillarrohr einen langsamen Kohlensäurestrom ein. Nach einiger Zeit hebert man das Wasser ab und kocht noch dreimal mit der gleichen Wassermenge aus. Dann ist, wie man sich durch Prüfung mit Lackmuspapier überzeugen kann, alle Essigsäure entfernt. Endlich filtrirt man die acetylirten Säuren im Luftbade durch ein trockenes Filter und wägt 4—5 Grm. zur Bestimmung der Säurezahl, 2—3 Grm. zur Bestimmung der Verseifungszahl ab. Bei Ricinusöl wird man zweckmässig die

[1] Essigsäureanhydrid wird durch warmes Wasser sehr rasch zerlegt. Versuche, die Entfernung der Essigsäure dadurch zu beschleunigen, dass man nach dem Kochen mit Essigsäureanhydrid statt in Wasser in verdünnten Weingeist eingoss, haben ergeben, dass sich dabei ein Theil der Fettsäure leicht ätherificirt.

doppelte Menge alkoholischer Kalilauge, also 50 CCm. zur Verseifung verwenden.

In der folgenden Tabelle sind die bei der Untersuchung einiger Öle gefundenen Zahlen zusammengestellt.

Die erste Columne enthält die Säurezahlen der nicht acetylirten Fettsäuren, aus welchen nach der Formel $M = 56100 : S$ die in der zweiten Columne stehenden mittleren Moleculargewichte berechnet sind. Die Säurezahlen des Rüböles und Ricinusöls sind auffallend niedrig. Es steht dies in voller Übereinstimmung mit den von Valenta[1] ermittelten Verseifungszahlen dieser Öle. Der Grund dieser Erscheinung liegt in dem hohen Moleculargewicht der darin enthaltenen Fettsäuren, der Brassicasäure und Ricinusölsäure.

Die dritte, vierte und fünfte Columne enthalten die Säurezahlen, Verseifungs- und Acetylzahlen der acetylirten Fettsäuren. Die Betrachtung der Acetylzahlen lehrt, dass nur das Ricinusöl mit der Zahl 153·4 einen grossen Gehalt an Oxyfettsäuren besitzt, dass aber auch andere Öle, insbesondre Cottonöl, Mohnöl und Sesamöl, nicht ganz zu vernachlässigende Mengen solcher Säuren enthalten.

Das Verfahren lässt sich somit sehr gut zur Untersuchung von Ricinusöl anwenden, indem es ermöglicht, die Abwesenheit von Verfälschungen zu constatiren und die Quantität beigemischter Öle genau zu bestimmen, da schon ein Zusatz von nur fünf Procent eines anderen Öles die Acetylzahl um 7·5 Einheiten erniedrigt.

Die Identifirung von Cottonöl kann durch Bestimmung der Acetylzahl leicht bewirkt werden.

Wir sind damit beschäftigt, das Verhalten der festen Fette und Wachsarten bei dieser Reaction zu studiren und deren Anwendbarkeit zur Untersuchung solcher Producte der Fettindustrie zu prüfen, welche Oxyfettsäuren enthalten, so des Türkischrothöles und des Destillat-Stearins.

---

[1] Dingler's Journal 249, 271.

Fettsäuren aus:	Nicht acetylirt		Acetylirt		
	Säurezahl	Molecular-gewicht	Säurezahl	Verseifungszahl	Acetylzahl
Arachisöl	198·8	282·2	193·3	196·7	3·4
Cottonöl	199·8	280·8	195·7	212·3	16·6
Crotonöl	201·0	279·1	195·7	204·2	8.5
Hanföl	199·4	281·3	196·8	204·3	7·5
Leinöl	201·3	278·7	196·6	205·1	8·5
Mandelöl	201·6	278·3	196·5	202·3	5·8
Mohnöl	200·6	279·7	194·1	207·2	13·1
Nussöl	204·8	273·9	198·0	205·6	7·6
Olivenöl	197·1	284·6	197·3	202·0	4·7
Pfirsichkernöl	202·5	277·0	196·0	202·4	6·4
Ricinusöl	177·4	316·2	142·8	296·2	153·4
Rüböl	182·5	307·4	178·5	184·8	6·3
Sesamöl	200·4	279·9	192·0	203·5	11·5

Beiträge zur Kenntniss der Azoverbindungen.

Von Prof. **J. V. Janovsky.**

(Mit 3 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Jänner 1887.)

In der Abhandlung über Nitroazokörper und Bromsubstitutionsproducte des Azobenzols[1] habe ich nachgewiesen, dass durch Einwirkung von Brom (1 Molekül) auf in Eisessig gelöstes Azobenzol (1 Molekül), zwei Bromazobenzole entstehen, von denen eines, nach einer Analyse meines Assistenten Herrn L. Erb, sich als Monobromazobenzol erwies.

Die weiteren Untersuchungen über die Bromirung von Azokörpern, welche ich in einer kurzen Abhandlung im 13. Hefte der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin[2] mit Herrn Erb veröffentlichte, ergaben, dass neben diesem Monobromazobenzol, noch zwei andere Monobromide und eventuell ein Dibromid entstehen.

Bekanntlich ist es früher nicht gelungen Monohalogenderivate des Azobenzols, weder durch directe Substitution darzustellen, noch selbe durch Condensation mit Diazoverbindungen zu erhalten. Die von uns dargestellten Monobromazobenzole waren überhaupt die ersten Monohalogenazoverbindungen.

Wenige Monate nach Veröffentlichung unserer Arbeit in diesen Sitzungsberichten, hat Herr Heumann in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft aus Diazokörpern (*p*-) Monochlorazobenzol erhalten und ist ihm auch gelungen, auf diesem Wege das Nitril der Azobenzolmonocarbonsäure, welches ich aus der Parasulfosäure des Azobenzols im Jahre 1882 darstellte,[3] zu erhalten.

---

[1] Berichte der kais. Akademie d. Wissenschaften. Jahrg. 1886, p. 623.

[2] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1886, p. 2155.

[3] Siehe diese Berichte 1882, p. 762.

Wir haben nun die Untersuchung der directen Substitutionsproducte der Azokörper, welche uns für die Stellungsfrage wichtig erscheint, fortgesetzt und kamen zu folgenden Resultaten.

Monobromsubstitutionsproducte.

Die Darstellung der Bromazobenzole durch directe Einwirkung von Brom hat bekanntlich Werigo zuerst versucht und nachgewiesen, dass Dibrom und Tetrabromazobenzid (Azobenzol) dabei entsteht. Ersteres wurde auch durch Reduction des *p*-Bromnitrobenzols mit alkoholischer Kalilauge erhalten, und ist somit ein symmetrisches Diparadibromazobenzol

$$\underset{(4)}{Br}C_6H_4—\underset{(1)}{N} = \underset{(1)}{N}—C_6H_4\underset{(4)}{Br}$$

Dasselbe schmilzt bei 205° (uncorr.) und bildet gelbe Nadeln.

Das Tetrabromazobenzol krystallisirt in feinen, fast farblosen Nadeln, die bei 302° schmelzen. Dieses Product erhielt Werigo durch Bromiren in alkoholischer Lösung.

Die Darstellung der Monobromazobenzole gelingt in essigsaurer Lösung, wie ja von vornherein zu erwarten war. Da jedoch diese Substitutionsproducte leicht Hydrazoverbindungen, wie auch Additionsproducte liefern, so ist ein genaues Einhalten der Verhältnisse, wie auch der Temperatur von Wichtigkeit. Löst man 10 Grm. Azobenzol in 50 Cc. Eisessig, erwärmt auf 50—60° C. und trägt 9 Grm. (theor. 8·89) Brom ein, so findet eine langsame Einwirkung statt; lässt man nun, nachdem man 4 Stunden bei obiger Temperatur behandelt, erkalten, so erstarrt der Kolbeninhalt zu langen, orangerothen Krystallen, welche aus den Bromazobenzolen bestehen.

Die Hauptmasse ist ein leicht lösliches Product und besteht, wie wir nachgewiesen, aus Meta-, Para- und in kleiner Menge (3—5%) Orthobromazobenzol neben *o*-Dibromazobenzol.

Durch successives Behandeln mit Spiritus von 80% und absolutem Alkohol lassen sich das Para- und Metabromid vom Orthobromide abscheiden, schliesslich bleibt ein in goldglänzenden Blättchen schwer lösliches Dibromid zurück, welches einen Schmelzpunkt von 187° C. hat und irrthümlich als Monobromid

in der Abhandlung, die in den Berliner Berichten erschien, von uns beschrieben wurde.

Das Meta- und Parabromid können nur durch fractionirte Krystallisation aus Spiritus getrennt werden.

Der Abbau derselben, der mit Zinn und Salzsäure ausgeführt wurde, gab aus dem bei 53—55° C. schmelzenden Bromide ein flüssiges Monobromanilin — also Metabromanilin — das bei 82° C. schmelzende Bromid gab Parabromanilin (63° C.) und das Dibromazobenzol ein Orthobromanilin (29—30° C.). Somit ist das bei 82° C. schmelzende Product

$$\underset{(1)}{C_6H_5N} = \underset{(1)}{N}.\underset{(4)}{C_6H_4Br}$$

das bei 55—56° schmelzende Bromid

$$\underset{(1)}{C_6H_5N} = \underset{(1)}{N}.\underset{(3)}{C_6H_4Br}.$$

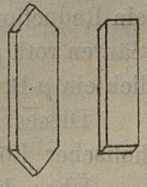
Das Orthomonobromid konnte nicht rein abgeschieden werden, da es in geringster Menge entsteht.

Das Dibromid 187° C. (Schmelzpunkt) ist

$$\underset{(2)}{BrC_6H_4N} = \underset{(1)}{NC_6H_4Br}.$$

Parabromazobenzol.

Das bei 82° C. schmelzende *p*-Bromazobenzol ist unzersetzt flüchtig und krystallisirt in orangerothen, brillant glänzenden Tafeln, die unter dem Mikroskope die Combination $P\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, $\infty P\infty$, respective $\infty P\infty$, $\infty P\infty$, $0P$ zeigen. Bei raschem Verdunsten scheiden sich Durchwachsungszwillinge ab, deren Endflächen nicht ausgebildet sind, sowie auch Vierlinge. Alkohol löst es in der Kälte schwer, beim Kochen sehr leicht auf. Aus Petroleumäther, Äther, in welchen das Bromid leicht löslich ist, krystallisirt es in eben solchen Krystallen. Von Salpetersäure wird es leicht nitrirt. Schwefelsäure löst es so wie Azobenzol. Beim Kochen mit Reductionsmitteln wird es nur schwer abgebaut, am leichtesten mit Zink und Salzsäure, oder Zinn und Salzsäure. Schwefel-



Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose in neutraler Lösung.

Von Alois Smolka.

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1886.)

Beim Vermischen der Lösungen von Kaliumpermanganat und Glukose findet in kurzer Zeit eine Reaction statt. Über die dabei auftretenden Oxydationsproducte sucht man in der chemischen Literatur vergebens nach Aufklärung; mir wenigstens ist nur eine Angabe bekannt, die auf diesen Gegenstand Bezug hat. Dieselbe besagt, dass die genannten Körper auf einander nicht einwirken, stammt aus früherer Zeit, rührt von Monier[1] her und ist offenbar unrichtig.

Darnach schien es mir nicht überflüssig, die Veränderungen zu studiren, welche eine so gewöhnliche Substanz wie der Traubenzucker unter dem oxydirenden Einflusse von Kaliumpermanganat erleidet; vorerst wurde die Reaction in neutraler Lösung ausgeführt; da aber von vornherein abzusehen ist, dass die bei dieser Oxydation auftretenden Producte in erster Reihe von der Menge des angewandten Permanganates auf dieselbe Quantität von Zucker abhängig sein werden, richtete ich meine Versuche dergestalt ein, dass ich den Traubenzucker mit $KMnO_4$ zunächst bis zur deutlichen und bleibenden Rothfärbung der Flüssigkeit behandelte; sodann wurden die Mengen des Oxydationsmittels successive verringert und die sich ergebenden Producte jedesmal quantitativ untersucht. Dieser etwas zeitraubenden Arbeit unterzog ich mich in der Absicht, um den jeweilig sich abspielenden Process durch eine wahrscheinliche Formelgleichung zum Ausdrucke bringen zu können; selbstredend

[1] Gmelin-Kraut's Handb. d. organ. Chemie. Band IV, pag. 748.

musste auch der Manganniederschlag, der nach Einwirkung des Kaliumpermanganates übrigblieb, analysirt und in Rechnung gebracht werden.

Die verarbeitete Glukose und das Kaliumpermanganat wurden als sogenannt „chemisch rein" bezogen; indessen erwiesen sie sich nicht als solche. Der Traubenzucker enthielt ausser 2·36% H_2O 1·49% Nichtzucker (organisch), so dass sein thatsächlicher Gehalt an Glukose zu 96·15% nach der Fehling'schen Methode bestimmt wurde. Die in dieser Abhandlung angeführten Gewichte von Traubenzucker bedeuten chemisch reine Glukose. Das Kaliumpermanganat ergab einen Gehalt von 34·01% Mn und 25·35% K gegen 34·83% Mn und 24·68% K, wie von der Theorie verlangt wird. Der Kaliumüberschuss in dem $KMnO_4$ ist insofern von Belang, als aus ihm wenigstens theilweise erklärlich ist, warum in der folgenden Arbeit fast stets mehr K in den Oxydationsproducten gefunden worden ist, als dem Verhältniss zu der theoretischen Menge derselben im $KMnO_4$ entspricht.

Die Concentration der Lösungen der Glukose und des $KMnO_4$ wurde derart gewählt, dass 1 CC. 0·04 Grm. Substanz enthielt; ein anderes Lösungsverhältniss, welches einmal angewendet wurde, ist in dem betreffenden Capitel angeführt.

I. Oxydation von Glukose mit Kaliumpermanganat bis zur deutlichen Rothfärbung in Kochhitze.

Bei Zusatz von heisser Chamäleonlösung zu einer kochenden Lösung von Glukose findet sehr bald eine stürmische Reaction statt; unter lebhafter CO_2-Entwicklung entfärbt sich die Chamäleonlösung und scheidet einen voluminösen, braunen Niederschlag aus. Aus dem Grunde erscheint es geboten, die Chamäleonlösung in kleinen Portionen zuzusetzen und mit einem neuen Zusatz so lange zu warten, bis die CO_2-Entwicklung aufgehört hat, denn sonst überschäumt der ganze Kolbeninhalt.

A. Auf 0·989 Grm. Glukose wurden bis zur völligen Oxydation 6·980 Grm. $KMnO_4$ verbraucht. Nach dem Abfiltriren von dem braunen Niederschlage wurde letzterer gut mit heissem Wasser (unter Absaugen mit der Wasserluftpumpe) gewaschen

und das Filtrat am Wasserbade eingeengt. Der Niederschlag wurde bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und dann analysirt. Er enthielt ausser Mn und K noch H_2O, welches auch durch mehrtägiges Trocknen bei 100° und selbst 110° C. zu entfernen nicht möglich war.

1. 0·4625 Grm. des trockenen Niederschlages gaben 0·380 Grm. MnS = 51.94% Mn.
2. 0·5605 Grm. Niederschlag gaben 0·4615 Grm. MnS = 52·05% Mn und 0·1258 Grm. K_2SO_4 = 10·06% K.
3. 1·397 Grm. Niederschlag lieferten 0·090 Grm. H_2O = 0·72% H, und 0·9943 Grm. Substanz gaben 0·067 Grm. H_2O = 0·74% H.

Diese Zahlen stimmen annähernd zu jenem Kaliumhydromanganit = $KH_3Mn_4O_{10}$, welches Morawski und Stingl[1] bei der Einwirkung von $KMnO_4$ auf Alkohol, Rhodankalium-Glycerin etc. in neutraler Lösung fanden.

$KH_3Mn_4O_{10}$	Verlangt	Gefunden
K.....	9·26%	10·06%
H.....	0·71 „	0·73 „ (Mittel)
Mn.....	52·12 „	51·99 „ „

Der gefundene Kaliumgehalt übersteigt den theoretischen des Manganits beträchtlich; Morawski und Stingl[1] machten bei ihren Manganiten, namentlich überall dort dieselbe Erfahrung, wo aus der oxydirten Substanz als Reactionsproduct K_2CO_3 sich bildet und erklärten diese Thatsache aus dem Umstande, dass das K_2CO_3 hartnäckig von dem Kaliumhydromanganit zurückgehalten wird und selbst beim gründlichsten Waschen des Niederschlages aus demselben nicht zu entfernen geht. Es schien mir daher von Wichtigkeit, festzustellen, ob und wie viel K_2CO_3 von dem Niederschlage aufgenommen wurde.

B) Ich liess von Neuem $KMnO_4$ auf Glukose einwirken und analysirte den Niederschlag wie oben angegeben; ausserdem suchte ich aber jetzt die darin enthaltene CO_2, indem ich den

[1] Journal f. prakt. Chem. [2.] Band 18, pag. 86.

Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure kochte und die entweichende CO_2 in Natronkalkröhren auffing. Diesmal wurden auf 1 Grm. Glukose 6·920 Grm. $KMnO_4$ bis zur bleibenden Röthung verbraucht.

1. 0·680 Grm. des bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Niederschlages gaben 0·555 Grm. MnS = 51·60% Mn und 0·1545 Grm. K_2SO_4 = 10·19% K.
2. 0·954 Grm. Niederschlag lieferten 0·061 Grm. H_2O = 0·71% H.
3. 2·303 Grm. Substanz gaben 0·013 Grm. = 0·56% CO_2.

Diese 0·56% CO_2 entsprechen 0·99% K oder 1·76% K_2CO_3, welches sonach in dem Niederschlage enthalten war. Nach Abzug des K_2CO_3 bestanden die übrigbleibenden 98·24 Theile des Niederschlages aus 51·60 Theilen Mn, 9·20 Theilen K und 0·71 Theilen H, oder 100 Theile desselben enthalten:

Mn.....52·52%
K..... 9·36%
H..... 0·72%

Diese Zahlen stimmen recht gut mit jenen Werthen überein, welche das von Morawski und Stingl[1] bei der völligen Oxydation verschiedener Substanzen als Reactionsproduct aufgestellte Kaliumhydromanganit $KH_3Mn_4O_{10}$ verlangt.

Eine qualitative Untersuchung des stark alkalisch reagirenden Filtrates von dem Manganit ergab, dass es ausser K_2CO_3 nichts enthält. Die eingeengten Filtrate und Waschwasser wurden zu je $^1/_2$ Liter verdünnt und dann nach aliquoten Theilen mit Normalsalzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indicator titrirt. Das Filtrat vom Niederschlage A) verbrauchte 32·5 CC. Normalsalzsäure, jenes vom Manganit B) 32·8 CC., entsprechend 2·2425, respective 2·2632 Grm. K_2CO_3.

Bei dem Versuche *B* wurde auch die während des Processes entweichende Kohlensäure bestimmt. Bei der grossen Ausdehnung und den vielen Verbindungsstellen des Apparates war wohl an eine genaue Bestimmung der CO_2 nicht zu denken;

---

[1] L. c.

annähernd konnte sie aber ausfallen und erfüllt als solche den Zweck, dem sie dienen sollte, nämlich: ein Mittel abzugeben, um die Richtigkeit der weiter unten aufgestellten Reactionsgleichung zu controliren. Auf diese Weise wurden aus 1 Grm. Glukose 0·698 Grm. freie Kohlensäure erhalten.

Im Versuche *B* wurden zur völligen Oxydation von 1 Grm. Glukose 6·920 Grm. $KMnO_4$, oder auf 1 Molekül Glukose 8 Moleküle $KMnO_4$ verbraucht. Dabei wird die Glukose ausschliesslich zu CO_2 oxydirt, die theils als K_2CO_3, theils frei auftritt und das $KMnO_4$ selbst erleidet eine Reduction zu der Oxydationsstufe des MnO_2, welches sich im hydratischen Zustande mit K verbindet und ein Kaliumhydromanganit von der Zusammensetzung $KH_3Mn_4O_{10}$ bildet. Allen diesen Momenten wird in der nachfolgenden Formelgleichung Rechnung getragen:

$$C_6H_{12}O_6 + 8\,KMnO_4 = 2\,KH_3Mn_4O_{10} + 3\,K_2CO_3 + 3\,CO_2 + 3\,H_2O.$$

Nach dieser Gleichung sollten auf 1 Grm. Glukose 7·020 Grm. $KMnO_4$ zur Oxydation der ersteren nothwendig sein, wobei 2·300 Grm. K_2CO_3 und 0·733 Grm. CO_2 entstehen müssten. Thatsächlich wurden 6·920 Grm. $KMnO_4$ verbraucht und dabei 2·2632 Grm. K_2CO_3[1] und 0·698 Grm. freie CO_2 erhalten.

Es blieb noch zu ermitteln, ob alles und überhaupt wie viel Mn in dem $KH_3Mn_4O_{10}$ als MnO_2 enthalten ist, zu dieser Bestimmung wurde der von der Darstellung B) herrührende Niederschlag verwendet; sie wurde nach der „Eisenvitriolmethode“ mit 0·561 Grm. des bei 105° C. entwässerten Manganites ausgeführt. 1 CC. Chamäleonlösung entsprach 0·001958 Grm. Fe oder 0·0009615 Grm. Mn.

40 CC. $FeSO_4$-Lösung verbrauchten .....363·5 CC. Chamäleon;
zurücktitrirt mit..... 70·1 „ „

Die dem MnO_2 entsprechende Chamäleonmenge =.....293·4 CC.

[1] Dabei ist das K_2CO_3, das in der Menge von 1·76% vom Manganit zurückgehalten wurde, nicht berücksichtigt.

Diese 293·4 CC. Chamäleon bedeuten 0·2821 Grm. Mn in 0·561 Grm. Manganit oder ..... 50·29% Mn.
Gewichtsanalytisch in demselben Manganit gefunden 51·60 „ „

Daraus ergibt sich, dass 1·31% Mn nicht als MnO_2, sondern als MnO in dem Niederschlage enthalten waren. Diese allerdings bedeutende Differenz lässt sich folgend erklären:

Aus den weiter unten beschriebenen Oxydationsprocessen geht hervor, dass bei unzureichender Menge von $KMnO_4$, das heisst wenn also ein Überschuss von Glukose vorhanden ist, die Übermangansäure theilweise bis zu Manganoxydul reducirt wird; wendet man nun auch einen Überschuss von Permanganat an, so wird beim anfänglichen Zusatz desselben jedenfalls überschüssige Glukose auf das Oxydationsmittel einwirken und es wird Gelegenheit zur Bildung von MnO gegeben sein. Da sich aber bei überschüssig zugesetztem $KMnO_4$ das Mn in der Oxydationsstufe des MnO_2 in dem Niederschlage findet, muss wohl das zuerst entstandene MnO später in MnO_2 umgewandelt werden. Dabei ist es nun leicht möglich, dass das entstehende MnO_2 das MnO einhüllt und so kleine Antheile desselben im Niederschlage zurückbleiben.

Der Manganoxydulgehalt des Niederschlages lässt sich auch auf andere Weise erklären, wenn man bedenkt, dass der fein vertheilte, schlammige Niederschlag, beim Waschen während einer langen Dauer in heissem Wasser aufgerührt, mit dem Filtrirpapier in Berührung war und leicht etwas Sauerstoff zur Oxydation desselben abgeben konnte.

Jeder dieser Erklärungsgründe erscheint mir statthafter, als anzunehmen, durch zu lange währendes Waschen werde das Manganit zersetzt; denn ich habe mich wiederholt überzeugt, dass Niederschläge, welche mit sehr viel Wasser (etwa der 3000fachen Menge) gewaschen wurden, sich in ihrer Zusammensetzung sehr wenig von solchen Manganiten unterscheiden, die keine so gründliche Reinigung erfahren hatten. Im Übrigen will ich damit keineswegs der Meinung Lunge's, van Bemmelen's u. A. entgegentreten, welche annehmen, dass ein zu lange anhaltendes Waschen ähnliche Manganite zersetzt, da es ja doch genügend bekannt ist, dass auch festere chemische Verbindungen,

als dieses Manganit ist, durch viel Wasser eine partielle Zerlegung erfahren.

C) Um auch die Menge des bei der völligen Oxydation der Glukose mit Chamäleon entstehenden Kaliumhydromanganites festzustellen, wurde noch ein dritter Versuch, ganz wie unter *B)* beschrieben, ausgeführt. Zur Oxydation von 1·036 Grm. Glukose waren 7·300 Grm. $KMnO_4$ (gegen 7·275 der Theorie) nothwendig; anstatt 0·7595 Grm. CO_2, die nach der Reactionsgleichung in Freiheit treten sollten, wurden davon 0·716 Grm. gefunden. Das alkalische Filtrat enthielt 2·415 Grm. K_2CO_3. Das gut gewaschene, bei 100° C. getrocknete, dann zerriebene, mit Wasser ausgekochte, und nochmals gewaschene Manganit wog im trockenen Zustande .....4·6650 Grm.
während der Gleichung nach aus 7·300 Grm. $KMnO_4$ 4·8743 „
$KH_3Mn_4O_{10}$ entstehen sollten. Das Minus von ....0·2093 Grm.
oder 4·4% der theoretisch zu erwartenden Menge erscheint bei der grossen Anzahl der Operationen, denen der Niederschlag behufs seiner Reinigung unterworfen wurde, gewiss nicht gross und wird unter gleichen Umständen kaum geringer zu erhalten sein. Auch dieser Beleg spricht also für die Richtigkeit der obigen Reactionsgleichung.

Dieser Niederschlag ergab bei der Analyse dieselben Resultate, wie die unter *A)* und *B)* angeführten Manganite. —

Hönig und Zatzek[1] erhielten bei Einwirkung von $KMnO_4$ auf einige Schwefelverbindungen ein Kaliumhydromanganit von der Zusammensetzung $KH_3Mn_3O_8$; es bleibt zu erwägen, ob nicht am Ende dieses Kaliumhydromanganit bei der Oxydation der Glukose entstanden sein konnte. Bei Zugrundelegung der letzteren Formel hätte der Oxydationsprocess nach folgender Gleichung verlaufen müssen:

$$3C_6H_{12}O_6 + 24KMnO_4 = 8KH_3Mn_3O_8 + 8K_2CO_3 + 10CO_2 + 6H_2O \quad I)$$

Die Mengen von Glukose und $KMnO_4$ sind dieselben, wie sie der Process verlangt:

$$C_6H_{12}O_6 + 8KMnO_4 = 2KH_3Mn_4O_{10} + 3K_2CO_3 + 3CO_2 + 3H_2O \quad II)$$

[1] Chem. Monatshefte, Band IV, pag. 738.

Beim Versuche *C)* sollten sich nach der Gleichung I) bilden:

	Kaliumhydromanganit	K_2CO_3;	CO_2;
	5·1592 Grm.	2·1253 Grm.	0·8470 Grm.
Nach der Gleichung II) hingegen: . . .	4·8743 „	2·3910 „	0·7595 „
Thatsächlich wurden gefunden: . . .	4·6650 „	2·4150 „	0·7160 „

	Theorie für: $KH_3Mn_3O_8$	Theorie für: $KH_3Mn_4O_{10}$	Gefunden:
Mn	49·24 %	52·12 %	52·05 %
K	11·67 „	9·26 „	9·40 „
H	0·89 „	0·71 „	0·75 „

Auch diese vergleichsweisen Zusammenstellungen lehren deutlich, dass bei der völligen Oxydation der Glukose in Kochhitze aus dem $KMnO_4$ das von Morawski und Stingl aufgestellte Kaliumhydromanganit $KH_3Mn_4O_{10}$ entsteht. —

II. Oxydation von Glukose mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur bis zur deutlichen Rothfärbung.

A) Zu einer Lösung von 1·462 Grm. Glukose wurde eine titrirte Chamäleonlösung so lange zugesetzt, bis die über dem Manganniederschlage stehende Flüssigkeit deutlich roth blieb; die Operation muss unter Kühlung geschehen, weil sich sonst der Kolbeninhalt stark erhitzt und CO_2 entweicht. Gegen Ende bleibt die Rothfärbung längere Zeit, verschwindet aber nach einigem Stehen und das wiederholt sich einige Male, bis endlich eine dauernde Röthung eintritt. Dies beweist, dass die Oxydation der Glukose bei gewöhnlicher Temperatur langsamer und schwieriger erfolgt als bei Kochhitze, wie es denn auch von vornherein zu erwarten steht. Vom $KMnO_4$ wurden zu dieser Oxydation 10·04 Grm. verbraucht. Der erhaltene Niederschlag wurde vorläufig kalt gewaschen. Das Filtrat reagirte alkalisch und gab auf Zusatz von einigen Tropfen Kalkwasser nur eine schwache Trübung; erst beim Kochen oder auf Zusatz von überschüssigem Kalkwasser fiel kohlensaurer Kalk heraus, der sich in Essigsäure bis auf eine Spur von Calciumoxalat auflöste. In dem noch nicht erhitzten Filtrat befand sich also hauptsächlich doppeltkohlensaures neben wenig normalem kohlensauren und einer Spur oxalsaurem Kalium.

Das Manganit wurde jetzt erst heiss gewaschen, getrocknet, mit Wasser ausgekocht, wieder heiss gewaschen und endlich bei 105° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, — es wog dann 6·720 Grm.

Das gesammte Filtrat wurde eingedampft und das Eingedampfte auf 500 CC. gelöst. In einem Theile wurde die CO_2 mit essigsaurem Kalk in ammoniakalischer Lösung bestimmt; auf's Ganze berechnet wurden 1·300 Grm. CaO, entsprechend 3·2035 Grm. K_2CO_3 gefunden.

Ein anderer Theil wurde mit Normalsalzsäure titrirt; das ganze Filtrat benöthigte 47·5 CC. Normalsalzsäure, entsprechend 3·2775 Grm. K_2CO_3. Es war also das ganze Kalium als normales Carbonat im Filtrate vorhanden, das ursprünglich darin enthaltene Bicarbonat hatte sich während des Eindampfens zersetzt.

Das trockene Manganit hatte folgende Zusammensetzung:

1. 0·7845 Grm. davon gaben 0·6294 Grm. MnS = 50·72% Mn und 0·1760 Grm. K_2SO_4 = 10·06% K.
2. 1·5107 Grm. Substanz lieferten (beim Glühen im Platinschiffchen) 0·010 Grm. = 0·66% CO_2 = 2·07% K_2CO_3 und 0·095 Grm. H_2O = 0·70% H.

Das Kaliumhydromanganit enthielt somit 2·07% K_2CO_3; nach Abzug desselben wog es 6·5809 Grm. und bestand aus: 51·79% Mn, 9·08% K und 0·71% H. Seine Zusammensetzung kommt also der Verbindung $KH_3Mn_4O_{10}$ ziemlich nahe; dass dieses Manganit auch bei der völligen Oxydation der Glukose mit $KMnO_4$ bei gewöhnlicher Temperatur auftritt, folgt aus der Menge der Reactionsproducte. Nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + 8KMnO_4 = 2KH_3Mn_4O_{10} + 6KHCO_3$$

sollten nämlich auf die thatsächlich zur Oxydation verwendeten 10·04 Grm. $KMnO_4$ entstehen:

	Theorie:	Gefunden:
$KH_3Mn_4O_{10}$	6·7039 Grm.	6·5809 Grm.
K_2CO_3	3·2868 „	3·4166 „

Auf 1·462 Grm. Glukose sollten rechnungsmässig 10·249 Grm. $KMnO_4$ statt 10·04 verbraucht werden.

B) Ein von anderer Darstellung herrührendes Manganit, auf dieselbe Weise wie in *A)* erhalten, bestand aus: 49·38% Mn,

10·66% K und enthielt 1·49% CO_2, entsprechend 4·67% K_2CO_3. Nach Abzug dieses K_2CO_3 waren in 100 Theilen des Manganits enthalten: 51·79% Mn und 8·41% K.

C) Ein drittes Mal wurden 1·5975 Grm. Glukose mit 10·92 Grm. $KMnO_4$ oxydirt. Der Niederschlag wurde, genau wie in *A)* angegeben, gereinigt. Zwei Analysen desselben ergaben einen Gehalt von 50·59% Mn, 10·52% K und 50·98% Mn und 10·39% K.

Eine völlige Oxydation der Glukose zu CO_2 und H_2O vorausgesetzt, hätten statt den wirklich angewendeten 10·92 Grm. $KMnO_4$ 11·22 Grm. verbraucht werden müssen. —

Aus dem geringeren Verbrauch von $KMnO_4$, sowie aus der unter den Oxydationsproducten spurenweise gefundenen Oxalsäure folgt, dass die Oxydation der Glukose in diesen drei Fällen noch nicht bis zu Ende gediehen war; daher auch die grössere Abweichung der Percentzahlen in diesen Kaliumhydromanganiten von den theoretischen Werthen. Denn rein entsteht das Kaliumhydromanganit $KH_3Mn_4O_{10}$ nur bei völliger Oxydation des Traubenzuckers und diese wird durch Anwendung von Wärme wesentlich gefördert. So viel ist aber sicher, dass sich der Oxydationsprocess bei Einwirkung von $KMnO_4$ auf Glukose auch in der Kälte der Hauptsache nach im Sinne der obigen Gleichung abspielt. —

III. Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose im Verhältniss von 6 Molekülen zu 1 Molekül.

Zur Einwirkung kamen 11·296 Grm. $KMnO_4$ auf 2·145 Grm. Glukose, dem obigen Verhältnisse entsprechend.

Die Reaction begann bald; es konnte nicht verhütet werden, dass während ihres Verlaufes die Temperatur um etwa 15—20° C. gestiegen ist. Nach beendeter Einwirkung war im Kolben ein brauner, schlammiger Niederschlag ausgeschieden, die darüber stehende klare Flüssigkeit war farblos. Der Niederschlag wurde nach dem Abfiltriren heiss gewaschen; die vereinigten Filtrate wurden eingedampft und der Rückstand in 500 CC. Wasser aufgelöst.

A) Das Filtrat.

Dasselbe reagirte alkalisch, enthielt K, CO_2, Ameisen- und Oxalsäure; Mangan, Weinsäure, Essigsäure waren darin nicht

vorhanden. Eine Probe auf Zucker mit Fehling'scher Lösung, nach der Allihn'schen Methode ausgeführt, ergab eine unbedeutende Spur von Glukose.

Bei der Untersuchung der Reactionsproducte ging ich in folgender Weise vor: In aliquoten Theilen des Filtrates wurde das Kalium als Sulfat, die Oxalsäure und Kohlensäure als oxalsaurer und kohlensaurer Kalk durch Fällung mit essigsaurem Calcium in essigsaurer und ammoniakalischer Lösung und die Ameisensäure durch Destillation mit syrupförmiger Phosphorsäure und Titration des Destillates bestimmt. — Im Manganniederschlage wurde das Mangan als MnS, im Filtrat davon das Kalium als Sulfat oder Chlorid abgeschieden; ausserdem bestimmte ich in der bei 105° C. getrockneten Substanz CO_2 und H_2O durch Glühen im Luftstrome und Auffangen der Producte in Chlorcalcium und Kalilauge. Endlich suchte ich den MnO_2-Gehalt des Niederschlages mit Eisenvitriollösung und Chamäleon.

Auf diese Weise ging ich überhaupt in allen in der Folge beschriebenen Oxydationsversuchen vor. —

1. 100 CC. des Filtrates gaben 1·0707 Grm. K_2SO_4; im Ganzen waren somit 5·3535 Grm. K_2SO_4, entsprechend 2·3998 Grm. K vorhanden.
2. 100 CC. Filtrat gaben nach Fällung mit essigsaurem Kalk in essigsaurer Lösung 0·1327 Grm. CaO, im Ganzen also 0·6635 Grm. CaO, entsprechend 1·0663 Grm. $H_2C_2O_4$ oder 0·9241 Grm. K.
3. 100 CC. des ammoniakalisch gemachten Filtrates gaben mit essigsaurem Kalk 0·2991 Grm. CaO, im Ganzen daher ..... 1·4955 Grm. CaO,
   ab der Oxalsäure entsprechend ..... 0·6635 „ CaO;
   verbleiben an CO_2 gebunden ..... 0·8320 „ CaO,
   entsprechend 0·9211 Grm. H_2CO_3 = 1·1588 Grm. K oder 2·0502 Grm. K_2CO_3.
4. Das bei der Bestimmung der Ameisensäure von 100 CC. des Filtrates erhaltene Destillat erforderte 1·55 CC. Normalnatronlauge; für's ganze Destillat waren demnach 7·75 CC. Normalnatronlauge nöthig. Diese Menge entspricht 0·3565 Grm. H_2CO_2 = 0·30225 Grm. K oder 0·651 Grm. $KHCO_2$.

B) Der Manganniederschlag

hatte nach zweitägigem Trocknen bei 100° C. ein Gewicht von 6·960 Grm.

1. 0·937 Grm. der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0·8733 Grm. MnS = 58·92% Mn und 0·1065 Grm. K_2SO_4 = = 5·09% K.
2. 0·965 Grm. des bei 100° getrockneten Niederschlages verloren bei 105° noch 0·026 Grm. = 2·69% H_2O.
3. 1·096 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz verloren beim Trocknen bei 105° 0·025 Grm. = 2·19% H_2O.
4. 1·071 Grm. des bei 105° entwässerten Niederschlages gaben beim Glühen im Platinschiffchen 0·0045 Grm. = 0·42% CO_2, entsprechend 0·74% K = 1·31% K_2CO_3, — und 0·0385 Grm. = 3·60% H_2O. Diese Wassermenge enthielt also noch der Niederschlag nach dem Trocknen bei 105°. Die gefundene CO_2 wurde als K_2CO_3 gerechnet; ich weiss recht wohl, dass ein Theil derselben auch aus oxalsaurem und ameisensaurem Kalium stammen konnte, von welchen Salzen möglicher Weise geringe Mengen neben dem K_2CO_3 vom Manganniederschlage zurückgehalten wurden. Allein, da erfahrungsmässig neben ätzenden Alkalien das K_2CO_3 am hartnäckigsten von den Manganiten unter diesen drei Salzen zurückgehalten wird, da ferner die gefundene CO_2-Menge ziemlich geringfügig ist und weil endlich für einen genaueren Vorgang alle Anhaltspunkte fehlen, wurde obige Annahme gemacht.
5. Zur Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs dienten 0·6198 Grm. des bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Niederschlages.

1 CC. Chamäleon = 0·0026231 Grm. Fe.

50 CC $FeSO_4$-Lösung verbrauchten.....335·0 CC. Chamäleon.
Zurücktitrirt mit.....116·0 „ „
Die dem MnO_2 entsprechende Chamäleonmenge = 219·0 CC., d, h. 0·5744589 Grm. Fe = 0·4462314 Grm. = 72·00% MnO_2; es waren also in dem Niederschlage 45·51% Mn als MnO_2 enthalten. —

Die in dem Niederschlage enthaltene Kaliummenge von 5·09% ist einerseits gegen die darin enthaltene Kohlensäure-

menge von 0·42% viel zu gross, um auf K_2CO_3 verrechnet werden zu dürfen, andererseits ist sie aber zu gering, um die Annahme zu gestatten: der Niederschlag bestände aus einem Manganit von gleichartiger Zusammensetzung; zudem ist ja eine bedeutende Menge von Mn als MnO vorhanden. In Ermangelung eines besseren Auskunftsmittels supponire ich, dass das K (abzüglich von 1·31% K_2CO_3) als Kaliumhydromanganit = $KH_3Mn_4O_{10}$ in dem Niederschlage enthalten sei; selbstverständlich ist dies bloss eine Annahme, welche, wenn auch nicht unwahrscheinlich, doch durch nichts bewiesen ist.

Im Niederschlage sind im Ganzen.....5·09% K;
davon ab die darin als K_2CO_3 enthaltenen.....0·74 „ K,
verbleiben in dem Manganniederschlage .....4·35 „ K =
= 0·2953 Grm. K, die nach der gemachten Annahme als $KH_3Mn_4O_{10}$ vorhanden sein müssten; dies bedeutet 3·1958 Grm. $KH_3Mn_4O_{10}$.

Der bei 100° getrocknete Niederschlag (6·960 Grm.) enthielt noch im Mittel aus zwei Bestimmungen 2·44% H_2O; daher wog der bei 105° entwässerte Niederschlag .....6·7902 Grm.

In dieser Menge wurden beim Glühen 3·60% H_2O gefunden; jene 3·1958 Grm. $KH_3Mn_4O_{10}$ (= 47·07% des bei 105° entwässerten Niederschlages) sollten 3% H_2O (auf 6·7902 Grm. Niederschlag bezogen) geben. Das thatsächlich gefundene Plus von 0·6% H_2O ist wohl sehr einfach zu erklären, wenn man bedenkt, wie schwer das im Niederschlage enthaltene MnO_2 zu entwässern geht und ferner, wenn man auf die ungemeine Hygroskopicität der Manganite Rücksicht nimmt.

Durch Titration wurden im Niederschlage
gefunden .....72·00% MnO_2;
ab die als $KH_3Mn_4O_{10}$ verrechneten .....38·82 „ „ ,
verbleiben .....33·18 „ „ ,
das als solches in dem Niederschlage enthalten sein müsste. —

Im Niederschlage sind gewichtsanalytisch
bestimmt .....58·92% Mn.
durch Titration als MnO_2 gefunden .....45·51 „ „ ;
Es sind daher .....13·41 „ „
als MnO (= 17·31%) im Niederschlage enthalten.

Jene 6·7902 Grm. des bei 105° getrockneten Niederschlages bestehen somit aus:

$KH_3Mn_4O_{10}$	3·1916 Grm.	=	47·07 %
MnO_2	2·2529 „	=	33·18 „
MnO	1·1753 „	=	17·31 „
K_2CO_3	0·0889 „	=	1·31 „
Zusammen	6·7132 Grm.	=	98·87 %,
statt	6·7902 „	=	100·00 „

Allen diesen Daten wird durch nachstehende Formelgleichung annähernd Rechnung getragen:

$$3C_6H_{12}O_6 + 18KMnO_4 = 2KH_3Mn_4O_{10} + 6MnO_2 + 4MnO + + 2KHCO_2 + 3K_2C_2O_4 + 8KHCO_3 + 2CO_2 + 10H_2O.$$

Indessen will ich dieses Schema durchaus nicht als etwas Unumstössliches hingestellt haben, — es soll eben nur ein beiläufiges Bild von dem Verlaufe des Processes geben.

Die freie CO_2 neben dem freien MnO überrascht auf den ersten Blick; aber ganz unmöglich ist das Auftreten beider dennoch nicht, wenn erwogen wird, dass sich das MnO später als die CO_2 gebildet haben konnte; übrigens ist auch unentschieden, ob sich nicht das MnO_2 mit dem MnO in einer festeren chemischen Bindung befand.

So viel ist sicher, dass, wenn Traubenzucker und $KMnO_4$ im Verhältniss von 1 zu 6 Molekülen auf einander einwirken, der erstere zu Kohlensäure, Oxalsäure und Ameisensäure oxydirt wird; man erhält dabei einen braunen, aus MnO_2, MnO und K bestehenden Niederschlag, in welchem das K wahrscheinlich in Form von $KH_3Mn_4O_{10}$ enthalten ist; jedenfalls entsteht bei dieser unvollständigen Oxydation nicht das Kaliumhydromanganit = $KH_3Mn_4O_{10}$ allein.

IV. Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose im Verhältniss von vier Molekülen zu einem Molekül.

Die Lösungen von 6 Grm. Glukose und 21·06 Grm. $KMnO_4$ wirkten nur langsam und ohne Gasentwicklung auf einander ein. Der braune Niederschlag wurde abfiltrirt und genau so gereinigt, wie unter III.) angegeben ist. Nach langem Trocknen bei 100° wog er 12·640 Grm. und enthielt dann noch 1·49 % H_2O, welches

bei 105° entwichen ist. Es wurden also nach dem Trocknen bei 105° 12·452 Grm. Manganniederschlag erhalten.

A. Das Filtrat

wurde am Wasserbade sammt den Waschwässern eingeengt und dann auf 1000 CC. verdünnt; es reagirte alkalisch, reducirte Fehling'sche Lösung, war rechtsdrehend und enthielt Kohlensäure, Oxalsäure und Ameisensäure neben Kalium. Mangan, Essigsäure und Weinsäure war darin nicht nachzuweisen.

1. 100 CC. desselben wurden eingedampft, verbrannt (Caramelgeruch) und das K_2CO_3 titrirt; verbraucht wurden 12·9 CC. Normalsalzsäure, also für's ganze Filtrat 129 CC. Säure = 8·901 Grm. K_2CO_3.
2. 200 CC. Filtrat gaben in essigsaurer Lösung 0·254 Grm. CaO; aus dem ganzen Filtrat wurden somit 1·270 Grm. CaO erhalten, entsprechend 2·041 Grm. Oxalsäure.
3. 100 CC. Filtrat gaben in ammoniakalischer Lösung 0·3629 Grm. CaO,
   also im ganzen Filtrat ..... 3·629 Grm. CaO,
   davon ab die an Oxalsäure gebundenen .. 1·270 „ CaO,
   verbleiben ..... 2·359 Grm. CaO,
   welche an Kohlensäure gebunden waren und 2·6117 Grm. H_2CO_3 entsprechen.
4. Das Destillat von 200 CC. Filtrat verbrauchte 8·5 CC. Normalnatronlauge zur Neutralisation, das ganze Filtrat daher 42·5 CC., was 1·955 Grm. Ameisensäure entspricht.
5. Da nicht der ganze Zucker oxydirt war, wurden, um beiläufig die Menge der unverändert gebliebenen Glukose kennen zu lernen, 200 CC. des Filtrates am Wasserbade eingedampft und das Eingedampfte bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet; es wurden so 2·7407 Grm. Rückstand erhalten, oder aus dem ganzen Filtrat: 13·7035 Grm.
   Rechnet man aus den Gesammtmengen der gefundenen Säuren deren Kaliumsalze, so sollten davon restiren .... 11·8450 Grm.
   Das Plus von ..... 1·8585 Grm.
   entspricht ungefähr dem unveränderten Traubenzucker,

so dass im Ganzen blos etwa 4 Grm. Glukose bei diesem Processe oxydirt wurden.

B. Der Manganniederschlag.

1. 0·804 Grm. des bei 100° getrockneten Niederschlages gaben bei 105° 0·012 Grm. = 1·49% H_2O ab.
2. 0·8225 Grm. der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0·778 Grm. MnS. = 59·80% Mn und 0·030 Grm. KCl = 1·91% K.
3. 2·139 Grm. des bei 105° entwässerten Niederschlages gaben beim Glühen im Platinschiffchen 0·025 Grm. = 1·17% CO_2 und 0·048 Grm. = 2·24% H_2O.
4. 2·702 Grm. des bei 105° getrockneten Niederschlages lieferten beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 0·028 Grm. = 1·04% CO_2.

An CO_2 wurden also im Mittel gefunden 1·10%; diese Zahl und die im Manganniederschlage vorhandenen 1·91% K stimmen zu K_2CO_3, welches in der Menge von 3·38% [1] darin enthalten sein musste.

Der bei 105° getrocknete Niederschlag sollte somit bestehen aus: 94·59% MnO_2, 3·38% K_2CO_3 und 2·24% H_2O.

Mit Rücksicht auf das verbrauchte $KMnO_4$ und die gefundenen Mengen der Oxydationsproducte lässt sich folgende Gleichung als Bild von dem verlaufenen Processe aufstellen:

$$C_6H_{12}O_6 + 6\,KMnO_4 = 2\,KHCO_2 + K_2C_2O_4 + 2\,KHCO_3 + 6\,MnO_2 + 4\,H_2O.$$

Nach diesem Schema sollten 21·06 Grm. $KMnO_4$ 3·9987 Grm. Glukose oxydiren und dabei sollten entstehen: 1·9993 Grm. $H_2C_2O_4$, 2·0438 Grm. H_2CO_2 und 2·7445 Grm. H_2CO_3, während thatsächlich gefunden wurden: 2·041 Grm. $H_2C_2O_4$, 1·955 Grm. H_2CO_2 und 2·7964 Grm. H_2CO_3.

Der Niederschlag hätte darnach der Hauptsache nach aus einem Hydrate des Braunsteins bestehen müssen.

Eine Bestimmung des wirksamen Sauerstoffes in demselben ergab folgendes Resultat:

---

[1] Diese 3·38% K_2CO_3 entsprechen 0·1848 Grm. H_2CO_3, so dass im Ganzen (Filtrat und Niederschlag) 2·7965 Grm. H_2CO_3 aus der Glukose sich bildeten.

Substanz, bei 105° getrocknet, = 0·735 Grm.

1 CC. Chamäleon = 0·001958 Grm. Fe = 0·0015209 Grm. MnO_2.

60 CC. Fe SO_4-Lösung entsprachen . . . 545·1 CC. Chamäleon,
zurücktitrirt mit ..... 95·7 „ „ ;
dem von dem O_2 oxydirten $FeSO_4$ entsprechen ..... 449· 4CC. Chamäleon
= 0·68349 Grm. MnO_2 = ... 92·99% MnO_2,
während aus dem gewichtsanalytisch gefundenen
Mn (= 59·80%) ..... 94·59% MnO_2
berechnet wurden. Es findet sich somit allerdings etwas MnO in dem Niederschlage, doch ist die Menge davon so gering, dass die aufgestellte Reactionsgleichung wohl den Verlauf des Oxydationsprocesses im Grossen und Ganzen darstellt. Die kleine Menge des MnO ist noch besonders aus dem Grunde bemerkenswerth, weil bei den übrigen Processen, bei welchen nicht die zur vollständigen Oxydation der Glukose nöthige Quantität von $KMnO_4$ verwendet wurde, stets beträchtliche Mengen von MnO unter den Reactionsproducten auftraten; ich vermag indessen diese auffallende Thatsache nicht zu erklären, denn die Concentration der Lösungen, die Temperatur, die äusseren Erscheinungen beim Verlaufe der Reaction waren in nichts von den übrigen Fällen verschieden.

Bei dieser Oxydation wirkten, sowie im Processe III., sechs Moleküle Permanganat auf ein Molekül Glukose und auch die Oxydationsproducte sind dieselben, nur blieben diesmal zwei Moleküle Zucker unverändert. Was die relativen Mengen der entstandenen Säuren anbelangt, ist zu ersehen, dass sich bei III. mehr Kohlensäure als bei IV. bildete; vielleicht ist das auf den Umstand zurückzuführen, dass im ersteren Falle eine unabsichtliche Erwärmung des Kolbeninhaltes eintrat. Sehr wahrscheinlich wird daher auch bei Anwendung desselben Verhältnisses von Glukose und $KMnO_4$ die relative Menge der Reactionsproducte je nach der Temperatur, der Concentration der Lösungen etc. variiren.

V. Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose im Verhältniss von einem Molekül zu einem Molekül.

Da bei dem eben beschriebenen Versuche noch sehr sauerstoffreiche Oxydationsproducte resultirten, wurde die Menge des Zuckers in dem obigen Verhältnisse vermehrt; diesem Verhältnisse entsprechen 12·810 Grm. Glukose und 11·243 Grm. $KMnO_4$. Die Lösungen wurden vermischt, in fliessendem Wasser gekühlt, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltrirt und wie in den früheren Fällen gereinigt.

A. Der Manganniederschlag

wog nach mehrtägigem Trocknen bei 100° 5·480 Grm.

1. 0·788 Grm. des bei 105° getrockneten Niederschlages gaben 0·7405 Grm. $MnS = 59·41\%$ Mn und 0·008 Grm. $KCl = 0·53\%$ K oder $0·94\%$ K_2CO_3.

   Im Filtrat wurde kein K_2CO_3, sondern blos ameisensaures Kalium nachgewiesen, — daher erscheint die Annahme, die $0·53\%$ K wären in Form von K_2CO_3 in dem Niederschlage enthalten, wohl willkürlich; sie lässt sich jedoch dennoch machen, wenn man bedenkt, dass das ameisensaure Kalium sehr leicht auszuwaschen geht, somit kaum im Niederschlag zurückbleibt; im Übrigen ist die Menge von $0·53\%$ K so unbedeutend, dass es auf die Aufstellung einer annähernden Reactionsgleichung sicher ohne Einfluss bleibt, ob sie als Carbonat, Oxalat oder Formiat in Rechnung gebracht wird.
2. 2·218 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz entliessen bei 105° noch 0·1275 Grm. $= 5·75\%$ H_2O.
3. 2·0905 Grm. des bei 105° getrockneten Niederschlages gaben beim Glühen in einer Verbrennungsröhre mit vorgelegtem CuO 0·064 Grm. $H_2O = 3·06\%$ H_2O und 0·053 Grm. $= 2·54\%$ CO_2.

Später wird gezeigt, dass sich beim Eindampfen des Filtrates oxalsaures Manganoxydul ausgeschieden hatte; bei der Schwerlöslichkeit dieses Salzes war solches jedenfalls in dem Manganniederschlage zurückgeblieben und die hier angeführte CO_2-Menge dürfte nahezu ganz aus seiner Oxalsäure stammen. Die gefundenen 0·053 Grm. CO_2 würden dann $2·59\%$ $H_2C_2O_4$ oder 0·08612 Grm. $= 4·12\%$ MnC_2O_4 entsprechen.

Von dieser als Oxalsäure verrechneten CO_2 ist streng genommen noch jene CO_2 in Abzug zu bringen, die als K_2CO_3 im Niederschlag angenommen wurde; diese Menge ist aber so gering, dass sie mit Rücksicht auf die Versuchsfehler vernachlässigt werden kann.

Der Manganniederschlag, welcher nach dem Trocknen bei 100° 5·480 Grm. wog, enthielt nach dem Angeführten noch 5·75% H_2O, das erst bei 105° entwich; der bei 105° getrocknete Niederschlag wog daher 5·165 Grm.

Er bestand neben H_2O, K_2CO_3 und MnC_2O_4 noch aus einem aus Mn und O zusammengesetzten Rest. Im Niederschlag sind gefunden ..... 59·41% Mn
davon sind abzuziehen ..... 1·58% „
d. i. jene Menge, welche in den 4·12% Mn C_2O_4 enthalten ist. Es sind somit ..... 57·83% Mn
in dem Niederschlage vorhanden, die auf MnO_2 gerechnet ..... 91·48%
geben.

Darnach würde der bei 105° getrocknete Niederschlag bestehen aus: 3·06% H_2O, 0·94% K_2CO_3, 4·12% MnC_2O_4 und 91·48% MnO_2.

B. Das Filtrat.

Die vereinigten Filtrate und Waschwässer hinterliessen nach dem Einengen am Wasserbade einen schmutzig-rosenrothen, krystallinischen Rückstand, welcher abfiltrirt und für sich untersucht wurde. Das Gesammtfiltrat wurde auf 1000 CC. verdünnt; es reagirte neutral, reducirte Fehling'sche Lösung und enthielt Mn, Oxalsäure, Ameisensäure, — aber keine Kohlen-, Essig- und Weinsäure.

1. 200 CC Filtrat gaben 0·0772 Grm. MnS; im ganzen Filtrat waren daher 0·315 Grm. MnO, entsprechend 0·3993 Grm. $H_2C_2O_4$ oder 0·6344 Grm. MnC_2O_4
2. Das Filtrat von diesem MnS gab 1·0792 Grm. KCl, — im ganzen Filtrat waren somit 2·8248 Grm. K.
3. 200 CC. Filtrat gaben in essigsaurer Lösung 0·0507 Grm. CaO, im Ganzen = 0·2535 Grm. CaO, welche 0·4074 Grm. Oxalsäure oder 0·6473 Grm. MnC_2O_4 bedeuten.

Das im Filtrat gefundene Mn verlangt 0·3993 Grm. $H_2C_2O_4$; es ist darin also thatsächlich MnC_2O_4 vorhanden, und zwar im Mittel aus der Mangan- und Oxalsäurebestimmung in der Menge von 0·6409 Grm.

4. Das Destillat von 200 CC. Filtrat erforderte 13·7 CC. Normalnatronlauge zur Neutralisation, d. h. das gesammte Filtrat enthielt 3·151 Grm. Ameisensäure. (Durch Abdampfen eines Theiles des neutralisirten Destillates, Trocknen und Wägen des Rückstandes überzeugte ich mich nochmals, dass darin ausser Ameisensäure keine andere flüchtige Säure vorhanden war.)

C. Der röthliche Rückstand aus dem Filtrat wog nach dem Trocknen bei 115° 1·6310 Grm. 0·7475 Grm. davon gaben 0·3955 Grm. Mn_3O_4 = 38·03% Mn. Der Rückstand war also oxalsaures Manganoxydul (Rechnung 38·46 % Mn).

Aus den angeführten Daten ergibt sich annähernd folgende Reactionsgleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + 4\,KMnO_4 = 3\,MnO_2 + MnC_2O_4 + 4\,KHCO_2 + 4\,H_2O$$

Es musste also unzersetzte Glukose noch in der Flüssigkeit geblieben sein und die Oxydation ging nicht zur Bildung von Kohlensäure, verlief somit gelinder als in den früher angeführten Fällen.

Nach obiger Gleichung sollten vier Moleküle (=11·243 Grm.) $KMnO_4$ ein Molekül Glukose zu Ameisensäure und Oxalsäure oxydiren; die berechneten und wirklich gefundenen Mengen der Producte verhalten sich dabei nachstehend:

	Rechnung:	Gefunden:
3 MnO_2	4·6430 Grm.	4·7250 Grm.;
MnC_2O_4	2·5440 „	2·4847 „
$4KHCO_2$	5·9848 „	5·7540 „ .

VI. Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose im Verhältniss von einem Molekül zu zwei Molekülen.

Auf 21·850 Grm. Glukose wurden in Übereinstimmung mit diesem Verhältnisse 9·589 Grm. $KMnO_4$ genommen.

A. Der Manganniederschlag

wurde wie in den früheren Fällen gereinigt. Nach dem Trocknen bei 102° C. wog derselbe 4·375 Grm.

1. 0·750 Grm. des bei 102° getrockneten Niederschlages gaben bei 105° 0·010 Grm. = 1·33% H_2O.
2. 0·740 Grm. der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0·7014 Grm. MnS = 59·92% Mn und 0·005 Grm. KCl = 0·35% K oder 0·63% K_2CO_3. [1]
3. 2·034 Grm. der bei 102° getrockneten Substanz verloren bei 105° 0·0285 Grm. = 1·40% H_2O.
4. 2·0055 Grm. des bei 105° getrockneten Niederschlages lieferten beim Glühen in einer Verbrennungsröhre mit vorgelegtem CuO 0·074 Grm. CO_2, entsprechend 3·83% $H_2C_2O_4$ = 6·09% MnC_2O_4 und 0·056 Grm. = 2·79% H_2O.

Der bei 105° getrocknete Niederschlag (= 4·315 Grm.) enthielt also 2·79% H_2O, 0·63% K_2CO_3, 6·09% MnC_2O_4 (= 0·2628 Grm.) und 91·02% MnO_2 (= 3·9275 Grm.).

Um festzustellen, ob die Menge des im Niederschlage enthaltenen MnO_2 wirklich 91% nahe kommt, wurde in demselben der wirksame Sauerstoff bestimmt: 0·432 Grm. des bei 105° getrockneten Niederschlages hatten eine $FeSO_4$-Menge oxydirt, welche 254·1 CC. Chamäleonlösung gleichkommt, wenn 1 CC. der letzteren 0·001958 Grm. Fe entspricht; daraus ergeben sich 0·38645 Grm. MnO_2 in dem Manganniederschlage, oder ..... 89·41% MnO_2;
durch Rechnung aus dem MnS nach Abzug des MnC_2O_4 gefunden ..... 91·02 „ „

Es ist also thatsächlich fast das ganze ausser dem MnC_2O_4 im Niederschlage vorhandene Mn in Form von MnO_2 darin enthalten.

---

[1] Hier gilt das ad V. *A.* 3. Gesagte.

B. Das Filtrat

wurde sammt den Waschwässern am Wasserbade eingedampft und dann auf 1000 CC. aufgelöst. Beim Abdampfen schied sich wieder, wie im vorigen Falle, ein schmutzig-rosenrother Rückstand aus, welcher aus MnC_2O_4 bestand. Das Filtrat reagirte neutral, reducirte Fehling'sche Lösung und enthielt Mangan, Oxalsäure und Ameisensäure; Essigsäure, Weinsäure und Kohlensäure konnten darin nicht nachgewiesen werden; aus der neutralen Reaction des Filtrates, sowie aus dem Umstande, dass sich die Menge der gefundenen Säuren mit den darin enthaltenen Basen deckt, folgt übrigens, dass ausser Oxalsäure und Ameisensäure keine andere Säure vorhanden sein kann.

1. 200 CC. Filtrat gaben 0·0442 Grm. MnS, das heisst im ganzen Filtrate waren 0·1397 Grm. Mn, entsprechend 0·2286 Grm. $H_2C_2O_4$ oder 0·3632 Grm. MnC_2O_4 enthalten. Im Filtrate von diesem MnS wurden 1·0562 Grm. K_2SO_4, oder im Gesammtfiltrat 2·3673 Grm. K gefunden.
2. 200 CC. Filtrat gaben in essigsaurer Lösung 0·0274 Grm. CaO; aus dem ganzen Filtrat wären somit 0·1370 Grm. CaO erhalten worden, entsprechend 0·2202 Grm. $H_2C_2O_4$ oder .....0·3498 Grm. MnC_2O_4; aus dem MnS berechnen sich.....0·3632 „ „ Im Mittel waren daher im Filtrat....0·3565 „ „
3. Zwei Ameisensäurebestimmungen in je 100 CC. des Filtrates ergaben im Mittel 2·7255 Grm. Ameisensäure im Gesammtfiltrat, entsprechend 4·977 Grm. $KHCO_2$.

C. Der röthliche Rückstand,

welcher sich beim Eindampfen des Filtrates ausgeschieden hatte, wog nach dem Trocknen bei 110° 1·490 Grm. — 0·4686 Grm. dieses Rückstandes gaben nach dem Glühen 0·250 Grm. Mn_3O_4 = 38·44% Mn (MnC_2O_4 verlangt 38·46% Mn). Der Rückstand war daher reines MnC_2O_4.

Bei diesem Processe wurde also ebenfalls nicht die ganze Glukose oxydirt; als Oxydationsproducte derselben traten nur Ameisensäure und Oxalsäure auf, wähend das $KMnO_4$ theils zu MnO_2, theils zu MnO reducirt worden ist. Mit Berücksichtigung

der Mengen der Oxydations- und Reductionsproducte lässt sich für diesen Process nachstehende Gleichung aufstellen:

$$C_6H_{12}O_6 + 4KMnO_4 = 3MnO_2 + MnC_2O_4 + 4KHCO_2 + 4H_2O.$$

Diese Gleichung ist dieselbe, wie sie für den unter V. beschriebenen Process aufgestellt wurde.

Nach diesem Schema hätten die zur Einwirkung gekommenen 9·589 Grm. $KMnO_4$ 2·731 Grm. Glukose oxydiren sollen; dabei sollten

der Theorie nach entstehen	Gefunden wurden
MnC_2O_4 .....2·1696 Grm.	2·1160 Grm.
$3MnO_2$ .....3·9600 „	3·9275 „
$4KHCO_2$ .....5·0978 „	4·9770 „

VII. Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose im Verhältniss von einem Molekül zu vier Molekülen.

Wie es dieses Verhältniss verlangt, wurden 42 Grm. Glukose mit 9·217 Grm. $KMnO_4$ oxydirt. Die Oxydation wurde wie früher bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt; nur wurden diesmal die Substanzen in concentrirterer Lösung genommen: die Glukoselösung enthielt 0·08 Grm. Substanz, die Chamäleonlösung wie gewöhnlich 0·04 Grm. in 1 CC.

Die Erscheinungen bei der Oxydation selbst waren von den früheren Fällen in nichts verschieden; der Niederschlag wurde, wie oben mehrmals angegeben, gereinigt; beim Eindampfen des Filtrates schied sich auch diesmal ein unlöslicher, krystallinischer, lichtrother Rückstand aus.

A. Der Manganniederschlag

wog nach dem Trocknen bei 100° 4·072 Grm.

1. 0·8595 Grm. desselben entliessen bei 108° 0·0175 Grm. = 2·04% H_2O.
2. 0·842 Grm. des bei 108° getrockneten Niederschlages gaben 0·8058 Grm. MnS = 60·50% Mn und 0·0104 Grm. K_2SO_4 = 0·55% K oder 0·97% K_2CO_3. [1]
3. 1·795 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei 108° 0·040 Grm. = 2·23% H_2O.

[1] Auch hier gilt das ad V. *A.* 3. Gesagte.

4. 1·755 Grm. des bei 108° entwässerten Niederschlages gaben beim Glühen im Verbrennungsrohr mit vorgelegtem CuO 0·0374 Grm. CO_2, entsprechend 2·16% $H_2C_2O_4$ oder 3·43% MnC_2O_4, — und 0·035 Grm. = 1·99% H_2O.

Im Mittel aus den zwei Wasserbestimmungen 1. und 3. enthielt daher der bei 100° getrocknete Niederschlag 2·14% H_2O, das erst beim Erhitzen auf 108° fortging; bei dieser Temperatur entwässert, hatte er ein Gewicht von 3·985 Grm. Diese Menge sollte nach den gebrachten analytischen Daten bestehen aus: 1·99% H_2O, 0·97% K_2CO_3, 3·43% MnC_2O_4 und 93·61% MnO_2.

Das im Niederschlage enthaltene MnO_2 wurde wie früher titrimetrisch mit Hilfe von $FeSO_4$- und Chamäleonlösung bestimmt.

0·5213 Grm. der bei 108° entwässerten Substanz oxydirten eine $FeSO_4$-Menge, welche 314·8 CC. Chamäleon (1 CC. = 0·001958 Grm. Fe) verbraucht hätte; dies entspricht 0·4788 Grm. MnO_2 oder ..... 91·84% MnO_2; aus der gewichtsanalytischen Bestimmung ergeben sich ..... 93·61 „ „ .

Der Niederschlag enthielt somit annähernd die berechnete Menge von MnO_2.

B. Der röthliche Rückstand,

welcher sich nach dem Eindampfen des Filtrates ausgeschieden hatte, besass nach dem Trocknen bei 110° ein Gewicht von 1·481 Grm. —0·796 Grm. dieses Rückstandes hinterliessen nach dem Glühen 0·422 Grm. Mn_3O_4 = 38·19% Mn (Rechnung für MnC_2O_4 = 38·46% Mn). Die Substanz bestand also wieder aus oxalsaurem Manganoxydul.

C. Das Filtrat.

Ausser Zucker, Ameisensäure, Oxalsäure, Mn und K konnte nichts darin nachgewiesen werden; seine Reaction war neutral. Von den 1000 CC. des gesammten Filtrates wurden einzelne Antheile folgend untersucht:

1. 200 CC. gaben 0·0560 Grm. MnS; im Ganzen daher 0·177 Grm. Mn oder 0·4602 Grm. MnC_2O_4.
2. 100 CC. gaben in essigsaurer Lösung 0·018 Grm. CaO, oder fürs ganze Filtrat 0·180 Grm. CaO, entsprechend

0·290 Grm. $H_2C_2O_4 = 0·4596$ Grm. MnC_2O_4. Aus 1. und 2. folgt, dass das Filtrat im Mittel 0·4599 Grm. MnC_2O_4 enthielt.

3. 100 CC. Filtrat gaben 0·512 Grm. K_2SO_4; im ganzen Filtrat waren somit 2·2951 Grm. K enthalten.
4. 100 CC. Filtrat gaben ein Destillat, welches 5·7 CC. Normalnatronlauge zu seiner Neutralisation erforderte, entsprechend 2·622 Grm. H_2CO_2 oder 4·788 Grm. $KHCO_2$ im ganzen Filtrat.

Nach diesen angeführten Daten ist wieder die Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + 4KMnO_4 = 3MnO_2 + MnC_2O_4 + 4KHCO_2 + 4H_2O$$

der wahrscheinliche Ausdruck des stattgehabten Processes.

Darnach sollten 9·217 Grm. $KMnO_4$ 2·625 Grm. Glukose oxydirt haben und gleichzeitig sollten entstehen:

		Gefunden wurden
$3MnO_2$	3·8064 Grm.	3·7300 Grm.
MnC_2O_4	2·0855 „	2·0776 „
$4KHCO_2$	4·9002 „	4·7880 „

Um mich zu überzeugen, ob im Filtrat wirklich nahezu 40 Grm. Glukose gelöst sind, stellte ich zunächst fest, dass es die Polarisationsebene nach rechts dreht; dann bestimmte ich in 25 CC. den Zucker mit Fehling'scher Lösung nach der von Allihn gegebenen Vorschrift; dabei wurden 0·455 Grm. metallisches Kupfer erhalten, entsprechend 0·2452 Grm. Glukose; im Gesammtfiltrat wurden so .....39·232 Grm. Glukose nachgewiesen, während der Gleichung nach .39·375 „ „ unoxydirt bleiben sollten.

Bei einer anderen Oxydation von Glukose mit $KMnO_4$, bei welcher ebenfalls vier Moleküle Zucker auf ein Molekül $KMnO_4$ zur Wirkung kamen und die genau in der bei dem Versuche VII beschriebenen Weise ausgeführt wurde, sind zwar ebenfalls nur Oxalsäure und Ameisensäure (und keine Kohlen-, Wein- und Essigsäure) unter den Oxydationsproducten aufgefunden worden; aber die Mengen dieser Producte waren andere und

überhaupt in solchen Verhältnissen, dass sich der Process nicht durch die einfachen, in den letzten drei Fällen aufgestellten Formelgleichungen ausdrücken lässt. Das Filtrat von dem Manganniederschlage reducirte auch diesmal die Fehling'sche Lösung und war rechtsdrehend; es enthielt somit ebenfalls unveränderte Glukose.

Zusammenfassung der Resultate.

Kaliumpermanganat erzeugt aus Glukose mit Leichtigkeit verhältnissmässig einfache Oxydationsproducte.

1. Bei Anwendung eines Überschusses von $KMnO_4$ und in Kochhitze wird die Glukose vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt; aus dem $KMnO_4$ entsteht dabei das Kaliumhydromanganit $KH_3Mn_4O_{10}$:

$$C_6H_{12}O_6 + 8KMnO_4 = 2KH_3Mn_4O_{10} + 3K_2CO_3 + 3CO_2 + 3H_2O.$$

2. In der Kälte spielt sich bei Anwendung eines Überschusses von $KMnO_4$ im Wesentlichen derselbe Process ab, nur ist unter den Oxydationsproducten eine Spur von Oxalsäure anwesend und das K findet sich als saures Carbonat vor:

$$C_6H_{12}O_6 + 8KMnO_4 = 2KH_3Mn_4O_{10} + 6KHCO_3.$$

3. Verringert man successive die Mengen des $KMnO_4$ und lässt es bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Glukoselösung einwirken, so bleibt unveränderter Zucker zurück und es entstehen je nach der Menge des Oxydationsmittels aus der Glukose neben Wasser: Kohlensäure, Oxalsäure und Ameisensäure, oder Oxalsäure und Ameisensäure allein; das $KMnO_4$ selbst wird theils zu MnO_2, theils zu MnO reducirt. Die relativen Mengen der auftretenden Producte sind aber auch bei Einhaltung desselben Verhältnisses zwischen Zucker und Permanganat variabel und scheinen von der Temperatur und der Concentration der Lösungen abhängig zu sein.

Über die Einwirkung der Aldehyde auf Rhodanammonium.

Von **Leon Brodsky.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1887.)

Im 18. Bande des Journ. f. prakt. Chem., Jahrg. 1878, haben M. Nencki und F. Schaffer mitgetheilt, dass, wenn Chloralhydrat mit getrocknetem und gepulvertem Rhodanammonium bis zur völligen Verflüssigung erhitzt wird, die beiden Substanzen unter Bildung eines neuen Productes aufeinander einwirken.

Die Analyse des in weissen Nadeln krystallisirenden Productes ergab die empirische Formel $C_5H_5Cl_6N_3S$ und seine Bildung aus Chloraldehyd und Rhodanammonium wurde von den genannten Autoren nach folgender Gleichung formulirt:

$$2\,CCl_3CH(OH)_2 + 2\,CNSNH_4 = C_5H_5Cl_6N_3S + CNSH + 4H_2O$$

Der Körper ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, leichter in heissem Alkohol. In wässerigen Alkalien und Mineralsäuren ebenfalls unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn bei gelindem Erwärmen auf, wobei aber Chloral entweicht. In Lösung bleibt Ammoniak an Schwefelsäure gebunden. Auch durch Erwärmen mit Kali oder Natronlauge wird diese Substanz unter völliger Zersetzung gelöst. Trocken erhitzt schmilzt der Körper nicht, sondern zersetzt sich unter Verkohlung bei etwa 180°. Durch Metalloxyde, Jod und andere Entschwefelungsagentien lässt sich diesem Körper der Schwefel nicht entziehen. Eine bestimmte Constitutionsformel haben Nencki und Schaffer für diese Substanz nicht aufgestellt. Es bedurfte dazu weiterer Untersuchungen, namentlich waren Versuche über das Verhalten anderer Aldehyde beim trockenen Erhitzen mit Rhodanammonium wünschenswerth. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Nencki habe ich das Verhalten des

Valeraldehyds, des Önanthols, des Benzaldehyds und des Zimmtaldehyds beim Erhitzen mit Rhodanammonium untersucht, jedoch nur mit Benzaldehyd eine Verbindung erhalten, die zur näheren Untersuchung einladend war. Ich will daher zunächst den Verlauf der Reaction, sowie die Eigenschaften des dabei entstehenden neuen Productes beschreiben:

Man erlangt die beste Ausbeute, wenn Benzaldehyd und trockenes, fein gepulvertes Rhodanammonium im Verhältniss von 7 : 10 erhitzt werden. Sie beträgt etwa 12—13% des verwendeten Aldehyds. Beim Erhitzen auf dem Sandbade auf 160° (Rhodanammonium schmilzt dabei schon bei 135°) bei fortwährendem Umrühren und möglichst genauem Innehalten der Temperatur entsteht unter theilweisem Vermischen beider Schichten ein gelber Körper. Die Temperatur darf nicht 165° übersteigen und nicht unter 137° sinken. Über 165° (bei 180°) bilden sich schmierige Producte. Unter 137° findet keine Einwirkung statt. Das Erhitzen dauert bei Anwendung von 70 Grm. Benzaldehyd eine bis anderthalb Stunden; zum völligen Verschwinden lassen sich die Schichten nicht bringen, es bleibt viel Benzaldehyd und Rhodanammonium unverändert. Die Ausscheidung der Körper findet nur allmälig statt. Die Reaction ist schneller zu Ende, wenn man einen grösseren Kolben nimmt, wodurch die Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine grössere ist. Während der Reaction entweichen Wasserdampf und etwas Ammoniak. Die noch flüssige Schmelze wird in das 20fache Volumen kalten Wassers gegossen, wobei sie erstarrt. Die fest gewordene Masse wird einigemal mit frischem Wasser stehen gelassen, das Wasser abgegossen und zur Befreiung von überschüssigem Benzaldehyd mit sehr wenig absolutem Alkohol auf dem Wasserbade digerirt, wobei die Masse zu einem, von harzigen Beimengungen fast freien Krystallbrei zerfällt. Die Krystallmasse wird aus 70% Alkohol zweimal umkrystallisirt und ist dann vollständig rein. Der Verlust an Substanz ist beim Umkrystallisiren sehr gering.

Der Körper, den ich aus weiter unten anzuführenden Gründen Benzylidenthiobiuret nennen werde, ist in Wasser fast unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, leichter löslich in kochendem Alkohol. Die Lösung erfolgt nur äusserst langsam. Durch verdünnte wässerige Alkalien und Barythydrat

wird er gelöst, aus der Lösung aber durch alle Säuren, selbst CO_2, unverändert abgeschieden. Kohlensaure Alkalien lösen ihn beim Erwärmen auf; beim Erkalten der Lösungen scheidet sich der Körper unverändert aus. Concentrirtes Ammoniak löst ihn ziemlich leicht unter geringer Zersetzung; beim Verdunsten des Ammoniaks krystallisirt der grösste Theil der Substanz ebenfalls unverändert aus. Durch concentrirte Alkalien und Barytwasser (25—50%) wird der Körper gespalten. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn beim Erwärmen auf; beim Vermischen mit Wasser scheidet er sich unverändert aus. Verdünnte, sowie concentrirte Salpetersäure lösen ihn schon in der Kälte unter starker Entwicklung rother Dämpfe auf, wobei aber kein Nitroproduct erhältlich war. An Metalloxyde gibt er den Schwefel nicht ab, sondern bildet mit ihnen Salze.

Der Körper zeigt unter dem Mikroskop dicke Prismen, sehr oft büschelförmig gruppirt. Er schmilzt bei 237°, zersetzt sich aber sofort unter Entwicklung von Gasen. Er enthält kein Krystallwasser und ist nicht hygroskopisch. An der Luft getrocknet, verliert er beim Erhitzen auf 110° nichts an Gewicht. Die zu Analysen verwendete Substanz wurde bei 110° im Luftbad getrocknet und ergab folgende Zahlen:

0·2512 Grm. der Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0·4483 Grm. CO_2 und 0·1030 H_2O oder 48·68% C. und 4·57% H;

0·3108 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0·5503 Grm. CO_2 und 0·1232 Grm. H_2O oder 48·3% C. und 4·47% H;

0·2447 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 43·7 CCm. Gas bei 712·0 Druck und 18·0° T oder 19·2% N;

0·2746 Grm. Substanz in zugeschmolzenem Rohr auf 280° erhitzt bis kein Druck mehr vorhanden war, gaben 0·5783 Grm. $BaSO_4$ oder 28·87% S.

Die Zusammenstellung der analytischen Data ergibt daher die empirische Formel: $C_9H_9N_3S_2$.

	Gefunden		Theorie
C_9	48·68 und	48· 3%	48·43%
H_9	4·57	4·47%	4·04%
N_3		19· 2%	18·93%
S_2		28·87%	28·70%

Obgleich das neue Product eine neutrale Verbindung ist und eine alkoholische Lösung Lakmuspapier nicht röthet, so geben doch die Lösungen der Substanz mit schweren Metallen Salze.

Die Salze der Schwermetalle werden erhalten durch Kochen der Hydroxyde mit einer alkoholischen Lösung der Substanz oder direct durch Fällen der Letzteren mit alkoholischen Lösungen der Metallsalze. In diesen beiden letzten Fällen werden aber Salze von sehr verschiedener Zusammensetzung erhalten, was seinen Grund darin hat, dass die Substanz fähig ist, zwei Reihen von Salzen zu geben, worin ein oder zwei Wasserstoffe durch Metalle ersetzt werden können. Es gelang mir, reines Silbersalz darzustellen, indem ich eine verdünnte, kochend heisse Lösung der Substanz in überschüssige ebensolche Lösung von Silbernitrat hineingoss. Die Letztere muss etwas freie Salpetersäure enthalten.

Dieses Salz fällt aus der Lösung als ein weisser amorpher Niederschlag, der sich nur schwer absetzt und am Licht schwach gelblich wird, ohne jedoch seine Zusammensetzung merklich zu verändern. Das Salz ist in Säuren und Ammoniak unlöslich, leicht löslich dagegen in Cyankali, woraus es durch verdünnte Schwefelsäure ganz rein und unverändert abgeschieden wird. Die letzte Eigenschaft kann sogar zu seiner Reinigung und zur Entfernung etwa überschüssigen freien Benzylidenthiobiurets dienen, das in Cyankali ganz unlöslich ist. Über 115° erhitzt, zersetzt sich das Salz augenblicklich unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes, welches beim stärkeren Erhitzen beim Luftzutritt ganz reines Silber hinterlässt Das zur Analyse verwendete Salz wurde lange Zeit mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei etwa 50° C. getrocknet. Das Waschen musste mittelst der Luftpumpe bewirkt werden, da sich das Salz viel schwerer als Eisenoxydhydrat auswaschen lässt.

0·2185 Grm. des Silbersalzes, mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0·1958 Grm. CO_2 und 0·034 Grm. H_2O oder 24·44% C und 1·91% H;

0·1482 Grm. Substanz hinterlassen beim Glühen 0·0734 Grm. Silber oder 49·53%;

0·2184 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 19·2 CCm. Gas bei 715 Druck und 32° T. oder 9·15% N.

Daraus lässt sich die empirische Formel des Silbersalzes ableiten:

	Theorie	Gefunden $C_9H_7Ag_2N_3S_2$
C_9	24·71%	24·44%
H_7	1·60%	1·91%
Ag_2	49·43%	49·52%
N_3	9·61%	9·15%
S	14·64%	—

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Kupferchlorid mit einer alkoholischen Lösung des Benzylidenthiobiurets entstehen je nach der Menge der angewendeten Reagentien, unter sonst gleichen Umständen, verschieden gefärbte Niederschläge (gelb bis dunkelgrün), jedoch von keiner constanten Zusammensetzung.

Das Bleisalz wurde erhalten durch Vermischen alkoholischer Lösungen des Benzylidenthiobiurets und Bleiacetat. Es ist ein weisser, amorpher, in Wasser unlöslicher, in überschüssigem Bleiacetat löslicher Niederschlag, der durch Wasser, Kohlensäure und Essigsäure leicht zersetzt wird. Nach langem Auswaschen mit Wasser enthielt das Salz nur 5·43% Pb. Unter dem Mikroskop erscheint das Product ganz homogen und amorph.

Die Diacetylverbindung. Wird der Körper $C_9H_9N_3S_2$ mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler etwa eine halbe Stunde gekocht, so löst er sich allmälig in dem Anhydrid mit schwach röthlicher Farbe auf. Man versetzt zweckmässig hierauf die erkaltete Lösung zunächst mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol und sodann mit viel Wasser, wobei das entstandene Product als ein gelblicher Niederschlag abgeschieden wird. Man lässt absetzen, filtrirt und krystallisirt den Nieder-

schlag aus heissem Alkohol um, woraus beim Erkalten die Acetylverbindung mit etwas unverändertem Benzylidenthiobiuret krystallisirt. Man trennt die beiden Verbindungen durch Äther, worin das Benzylidenthiobiuret nur wenig, die Acetylverbindung hingegen leicht löslich ist.

Die Diacetylverbindung krystallisirt in gelben, dicken, mikroskopischen, stark glänzenden Tafeln, die in Wasser und Chloroform unlöslich, in Äther und heissem Wasser leicht löslich sind; weniger leicht in kaltem Alkohol. Durch längeres Kochen mit absolutem Alkohol wird zum Theil das Benzylidenthiobiuret regenerirt; viel rascher geschieht dies durch Ammoniak. Sie gibt mit $AgNO_3$ einen gelben, mit $CuCl_2$ einen braunen Niederschlag. Sie schmilzt bei 189° zu einer klaren gelbrothen Flüssigkeit, die sich aber gleich weiter zersetzt.

Der Körper enthält kein Krystallwasser und ist nicht hygroscopisch. Die Substanz wurde bei 110° im Luftbade getrocknet und ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0·3118 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0·5776 CO_2 und 0·1210 H_2O oder 50·52% C und 4·35% H;

0·2119 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 27·6 CCm. Gas bei 716 Mm. Druck und 26° T. oder 13·54% N;

0·2603 Grm. gaben, mit Kalihydrat und Salpeter geschmolzen, 0·3986 Grm. $BaSO_4$ oder 0·0547 Grm. S = 21·01%.

Die Zusammenstellung der analytischen Daten zeigt, dass die Substanz ein Benzylidenthiobiuret ist, in welchem zwei Wasserstoffe durch Acetyl ersetzt sind.

Versuch		Theorie $C_9H_7N_3S_2(C_2H_3O)_2$	
C_{13}	50·52%	C	50·81%
H_{13}	4·35%	H	4·23%
N_3	13·54%	N	13·68%
S_2	21·01%	S	20·85%
O_2	—	O	10·42%

Zersetzung des Benzylidenthiobiurets durch Barythydrat.

10 Grm. Substanz wurden mit 100 Grm. Barythydrat und 240 Grm. Wasser in einem Kolben auf dem Wasserbade 4 Stunden lang erhitzt und in das Gemisch fortwährend Dampf eingeleitet. Der Kolben war mit einem Kühler verbunden, der in eine Vorlage mündete. Es wurde so lange erhitzt, bis das Destillat neutral reagirte. Das Destillat enthielt Benzaldehyd, welches sich am Boden der Vorlage in grossen Tropfen ansammelte. Die Flüssigkeit im Kolben zuerst ganz klar (da sich die Substanz in der Barytlösung sofort aufgelöst hat), trübt sich bald durch Ausscheidung von kohlensaurem Barium, wird gelb und riecht nach Schwefelwasserstoff. Nach Beendigung der Reaction wurde in die Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet, um den Baryt zu entfernen. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und auf die darin gelösten Stoffe untersucht. In dem Filtrat konnten durch die Eisenreaction Rhodanbarium, sowie auch Sulfoharnstoff nachgewiesen werden. Der Nachweis des letzteren Körpers geschah mittelst Aldehydammoniak. Erwärmt man nach Nencki (Berl. chem. Ber. 1874, S. 162) concentrirte wässerige Lösungen von Sulfoharnstoff und Aldehydammoniak, so erstarrt die Lösung, sobald sie zu kochen beginnt, zu einem Krystallbrei von schwer löslichen kleinen Nadeln der Verbindung: $C_5H_{11}N_3S$, auf die ich später noch zurückkommen werde. Dieses Verhalten des Sulfoharnstoffes ist sehr charakteristisch und genau das gleiche Verhalten gegen Aldehydammoniak zeigte die von mir durch Kochen mit Barythydrat erhaltene Lösung. Die letztere, mit Metalloxyden gekocht, gab schwarze Niederschläge von Metallsulfiden, so dass die Gegenwart von Sulfoharnstoff unter den Spaltungsproducten des Benzylidenthiobiurets nicht bezweifelt werden kann.

Schwefelwasserstoff, Ammoniak und CO_2 sind secundäre Spaltungsproducte des Thioharnstoffes durch Barythydrat. Verfährt man in der oben beschriebenen Weise, so wird das Benzylidenthiobiuret vollständig gespalten. Der nach dem Einleiten von Kohlensäure abfiltrirte Niederschlag löst sich ohne Rückstand in verdünnter Salzsäure. Kocht man am Rückflusskühler, so

entstehen ausserdem aus dem Benzaldehyd und Rhodanammonium Producte, wie: Benzoësäure, Persulfocyansäure und Cyanwasserstoffsäure.

Die Spaltung kann folgendermassen formulirt werden:

$$C_9H_9N_3H_2 + H_2O = C_6H_5CHO + CNSH + CSN_2H_4$$

und die Bildung der Nebenproducte

$$CSN_2S_4 + 2\,H_2O = H_2S + 2\,NH_3 + CO_2.$$

Die Thatsache, dass alle Entschwefelungsagentien den Schwefel dem Körper nicht entziehen können, deutet darauf hin, dass der Schwefel nicht mit seinen beiden Valenzen an Kohlenstoff gebunden ist. Die leichte Zersetzbarkeit der Salze des Benzylidenthiobiurets schon durch Kohlensäure, sowie die Bildung des Silbersulfids beim Erhitzen des Silbersalzes auf 115°, sowie die zwei durch Silber oder Acetyl im Molekül ersetzbaren Wasserstoffe deuten die Gegenwart zweier Sulfhydrile an. Auf Grund dieser Thatsachen lässt sich die Bildung und die molekulare Structur der Verbindung $C_9H_9N_3S_2$ folgendermassen erklären:

Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Rhodanammonium auf 160° C. verwandelt sich zunächst ein Theil des letzteren in Sulfoharnstoff. In der zweiten Phase der Reaction bildet sich entweder aus zwei Molekülen des Sulfoharnstoffes unter Abspaltung von Ammoniak oder durch Addition von Sulfocyansäure zu Sulfoharnstoff das Thiobiuret:

$$(CSN_2H_4)_2 = C_2S_2N_3H_5 + NH_3$$

oder:

$$CSN_2H_4 + CNSH = C_2S_2N_3H_5$$

Im Momente des Entstehens des Thiobiurets bildet der Sauerstoff des Benzaldehyds mit zwei Wasserstoffen des ersteren ein Molekül Wasser und die neue Verbindung:

$$C_2S_2N_3H_5 + C_6H_5CHO = C_9H_9N_3S_2 + H_2O.$$

Der Sulfoharnstoff par excellence hat nach allen bisherigen Untersuchungen die Structurformel $C{=}S{<}^{NH_2}_{NH_2}$. Nun ist aber durch Liebermann und seine Schüler (Berl. chem. Ber. 1879, S. 1588 und 1880 S. 682) bekannt, wie leicht bei der Bildung substituirter Thioharnstoffe die Verschiebung im Molekül des Thioharnstoffes

im Sinne der Gleichung: $C(=S)(NH_2)_2 = HS-C(=NH)NH_2$ stattfindet.

Der durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Sulfoharnstoff entstehende Glykotylsulfoharnstoff hat z. B. nach Liebermann's Untersuchungen nicht die Structurformel: $C(=S)(NH-CH_2)(NH-CO)$, sondern

ist nach der Formel $C(=NH)(S-CH_2)(NH-CO)$ zusammengesetzt. Für das Thiobiuret sind darnach ebenfalls zwei Structurformeln möglich. Entweder:

1) $S=C(NH_2)-NH-C(=S)-NH_2$,

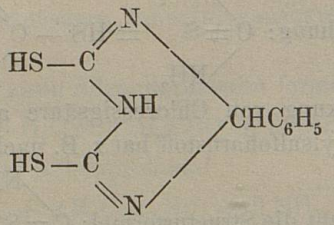
also dem Biuret entsprechend, oder auch

2) $C(=NH)(SH)-NH-C(SH)=NH$

Das Benzylidenthiobiuret würde darnach, je nachdem man der einen oder der anderen Formel den Vorzug gibt, nach der Structurformel:

1) $S=C(NH)-NH-C(S)-NH$ mit CHC_6H_5

oder auch

2) 

zusammengesetzt sein.

Mit Rücksicht darauf, dass das von mir erhaltene Benzylidenthiobiuret sich nicht leicht entschwefeln lässt und zwei durch Metall oder Acetyl ersetzbare Wasserstoffe enthält, was für die Gegenwart zweier Sulfhydrilgruppen spricht, glaube ich, dass die zweite Formel vorzuziehen ist.

Zimmtaldehyd.

Wird ein Gemenge von Zimmtaldehyd mit trockenem, fein gepulvertem Rhodanammonium erhitzt, so findet auch hier bei 160° eine heftige, von starkem Schäumen begleitete Einwirkung der beiden Körper auf einander statt. Es bildet sich eine dunkelbraune, feste Masse, die sich nicht ausgiessen lässt, so dass es nöthig ist, den Kolben zu zerschlagen, um das Product zu erhalten. Mit Alkohol erwärmt schmilzt die Masse schon bei 50° ist aber darin schwer löslich. Durch Zusatz von Wasser, sowie durch Verdunsten der alkoholischen Lösung werden nur amorphe Produkte erhalten, die aus Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol nicht krystallisiren. Durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Verdunsten erhielt ich zwei Substanzen, von denen die eine bei 171° und die andere bei 220° schmilzt. Sie enthalten aber keinen Stickstoff. In Alkalien und Säuren sind sie unlöslich und werden auch beim Kochen nicht angegriffen.

Valeraldehyd und Önanthol.

50 Grm. Valeraldehyd wurden mit 80 Grm. Rhodanammonium zuerst im Wasserbade, dann immer höher bis auf 160° am Rückflusskühler erhitzt. Rhodanammonium schmilzt dabei schon unter 100°. Obwohl nun Valeraldehyd bei 92·5° (Isopropylacetaldehyd) siedet, fand selbst bei 160° nur sehr schwaches Sieden

statt, so dass im Kühler keine herunterfliessenden Tropfen bemerkbar waren. Der Aldehydgeruch verschwand vollständig. Nach einstündigem Erhitzen auf 160° liess ich die Schmelze erkalten. Über dem erstarrten Rhodanammonium scheidet sich eine dunkelrothe, sehr zähe Flüssigkeit ab, die in Alkohol, Äther und Essigsäureanhydrid leicht löslich ist und erst bei vollständigem Verdampfen des Lösungsmittels unverändert zurückbleibt. In Wasser ist sie unlöslich. Es liess sich daraus kein fester Körper isoliren; mit Salzen schwerer Metalle erhielt ich keine Niederschläge.

Das Verhalten des Önanthols ist dem des Valeraldehyds vollkommen analog.

Aus allem Vorhergehenden ergibt es sich nun, dass die Einwirkung von Benzaldehyd auf Rhodanammonium nach anderem Modus stattfindet, als dies beim Chloral der Fall ist. Schon die empirische Bildungsgleichung ist in beiden Fällen eine verschiedene. Man hat nämlich:

1) $(CCl_3CHO)_2 + (CNSNH_4)_2 = C_5H_5Cl_6N_3S + CNSH + 2H_2O$

2) $C_6H_5CHO + (CNSNH_4)_2 = C_9H_9N_3S_2 + NH_3 + H_2O.$

Man kann mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass der aus Benzaldehyd erhaltene Körper wirklich Benzylidenthiobiuret ist. Das aus Chloral erhaltene Product kann schon deshalb nicht als Derivat des Biurets angesehen werden, da es weniger C und S im Molekül enthält. Es existirt dagegen eine ebenfalls von Nencki erhaltene Verbindung, welche uns über die Natur des aus Chloral entstandenen Productes Aufklärung verschafft.

Durch Erhitzen von Sulfoharnstoff mit Acetaldehyd in zugeschmolzenen Röhren erhielt Reynolds den Äthylidensulfoharnstoff gemäss der Gleichung (Berl. chem. Ber. J. 1874, S. 162):

$$CH_3CHO + CS\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} = CH_3CH\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}CS + H_2O.$$

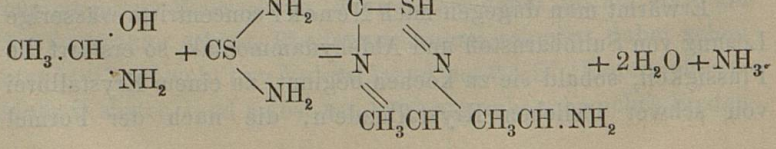
Erwärmt man dagegen nach Nencki concentrirte wässerige Lösung von Sulfoharnstoff und Aldehydammoniak, so erstarrt die Flüssigkeit, sobald sie zu kochen beginnt, zu einem Krystallbrei von schwer löslichen Krystallnadeln, die nach der Formel

$C_5H_{11}N_3S$ zusammengesetzt sind. Die Entstehung dieser Verbindung erfolgt nach der Gleichung:

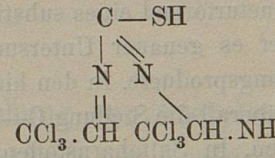
$$2(CH_3CHONH_3) + CSN_2H_4 = C_5H_{11}N_3S + 2H_2O + NH_3.$$

Der Körper $C_5H_{11}N_3S$ hat, wie man sieht, die gleiche empirische Zusammensetzung, wie das aus Chloral und Rhodanammonium erhaltene Product, mit dem Unterschiede, dass hier sechs Wasserstoffe durch sechs Chlore ersetzt sind. Auch in seinem chemischen Verhalten ist die Verbindung $C_5H_5Cl_6N_3S$ der anderen analog; nur ist der Körper aus Aldehyd weniger beständig, als das aus Chloral erhaltene Product. Während das letztere erst durch concentrirte Schwefelsäure unter Entwicklung von Chloral zersetzt wird, wird die Verbindung aus Aldehydammoniak schon durch Kochen mit Wasser allmälig in Aldehyd, Ammoniak und Sulfoharnstoff gespalten. Viel rascher wird die obige Zersetzung durch verdünnte Säuren bewirkt. Als Nencki in einem Versuche 20 Grm. Substanz in Wasser suspendirte und mit etwas mehr als äquivalenter Menge Chlorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade erwärmte, begann bei etwa 50° die Substanz sich zu lösen; es destillirte reiner Aldehyd über und der auf dem Wasserbade verdunstete Rückstand bestand nur aus Sulfoharnstoff und Salmiak. Ähnlich wie das Product aus Chloral und Rhodanammonium wird die Verbindung $C_5H_{11}N_3S$ durch Jod und Metalloxyde nicht entschwefelt. Dass das Product aus Chloral ein Derivat des Sulfoharnstoffes ist, habe ich übrigens durch Spaltung desselben mittelst Barythydrat nachweisen können. Der Körper $C_5H_5Cl_6N_3S$ wurde mit Barytwasser bis zur völligen Lösung am Rückflusskühler gekocht; hierauf wurde filtrirt, aus dem Filtrate das Baryt entfernt und die barytfreie Lösung auf dem Wasserbade zum Syrup verdunstet, woraus beim Erkalten Sulfoharnstoff auskrystallisirte, der dann durch verschiedene Reactionen als solcher identificirt wurde.

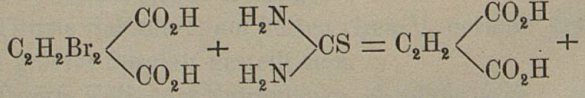
Der Körper $C_5H_{11}N_3S$ entsteht aus Aldehydammoniak und Sulfoharnstoff jedenfalls nach folgendem Schema:



Nach der Analogie hat daher der Körper $C_5H_5Cl_6N_3S$ die Structurformel:



Obgleich Sulfoharnstoff vier Wasserstoffe enthält und durch zwei Äthylidengruppen (CH_3CH) gerade vier Wasserstoffe substituirbar sind, sehen wir in den beiden obigen Verbindungen, dass nur drei Wasserstoffe durch Aldehydreste ersetzt wurden. Dieser Umstand spricht entschieden dafür, dass bei der Entstehung dieser substituirten Thioharnstoffe das Schwefelatom aus der Stellung C = S in die Stellung C — SH verschoben worden ist. Es ist nicht richtig und dem wahren Sachverhalte nicht entsprechend, wenn alle substituirten Thioharnstoffe als von gleicher molecularer Structur angesehen werden. Das Schwefelatom im Sulfoharnstoff ist viel loser von den übrigen Atomen festgehalten, als wie dies mit dem Sauerstoffatom im gewöhnlichen Harnstoff der Fall ist, weshalb es auch viel leichter einer Verschiebung noch innerhalb des Moleküls fähig ist. Wie leicht der Schwefel im Sulfoharnstoff verschiebbar oder geradezu abspaltbar sei, das zeigen am besten die im hiesigen Laboratorium untersuchten Derivate des Sulfoharnstoffes und der Dibromsäuren.[1] Erwärmt man z. B. wässerige Lösung von Sulfoharnstoff und Dibrombernsteinsäure zum Sieden, so scheiden sich sofort Schwefel und Fumarsäure aus. Die Reaction zwischen Dibrombernsteinsäure und Sulfoharnstoff verläuft ganz glatt im Sinne folgender Gleichung:



Bibrombernsteinsäure — Sulfoharnstoff — Fumarsäure

$$+ CN_2H_2 + 2(HBr) + S$$

Cyanamid.

[1] Vergl. Nencki und Sieber. Journ. für prakt. Chemie. Bd. 25 S. 72, 1882 und Trzciński, Berliner chem. Berichte. 1883, S. 1057.

Es ist daher nicht leicht zu bestimmen, wie das Schwefelatom in den substituirten Sulfoharnstoffen gebunden ist. Nur um die wahrscheinliche Structurformel eines substituirten Thioharnstoffes aufzustellen, bedarf es genauer Untersuchung seiner weiteren Derivate und Spaltungsproducte. In den hier beschriebenen Sulfoharnstoffen wurde überall die Stellung C—SH als die wahrscheinlichere angenommen. In Sulfoharnstoffen, die sich leicht entschwefeln lassen, wie z. B. Acetylsulfoharnstoff, ist dagegen die Annahme wahrscheinlicher, dass hier, wie im Sulfoharnstoffe selbst, der Schwefel mit seinen beiden Valenzen an Kohlenstoff gebunden ist.

Nencki's Laboratorium in Bern.

Über die Untersuchung von Acetylverbindungen und eine neue Methode zur Analyse der Fette.

Von **R. Benedikt** und **F. Ulzer.**

(Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jänner 1887.)

In den meisten Acetylverbindungen, welche sich von Körpern der Fettreihe ableiten, lässt sich die Acetylbestimmung sehr leicht in der Weise vornehmen, dass man durch Titration die Alkalimenge bestimmt, welche zur vollständigen Verseifung benöthigt wird. Weniger allgemein anwendbar ist diese Methode bei aromatischen Verbindungen, indem sie nämlich voraussetzt, dass sich die Muttersubstanz der Acetylverbindung beim Kochen mit alkoholischem Kali entweder gar nicht oder in so glatter Weise zersetze, dass die dazu nöthige Kalimenge genau berechnet oder durch den Versuch ermittelt werden kann.

Zur Ausführung des Verfahrens bedient man sich mit Vortheil der von Köttstofer [1] zur Bestimmung der Verseifungszahl von Fetten, insbesondere von Butter und Buttersurrogaten gegebenen Vorschrift, welche, von verschiedenen Autoren modificirt, gegenwärtig in folgender Weise ausgeführt wird:

Man bereitet folgende Lösungen:

1. Titrirte Salzsäure, am besten circa $^1/_2$-normal. Der Titer muss mit grosser Sorgfalt gestellt sein.

2. Titrirte Kali- oder Natronlauge, ebenfalls circa $^1/_2$-normal.

3. Alkoholische Kalilauge. Man löst ungefähr 30 Grm. aus Alkohol gereinigten Kalihydrates in möglichst wenig Wasser und verdünnt mit fuselfreiem Weingeist auf 1 Liter. Man lässt die Lösung zwei Tage stehen und filtrirt sie in eine Flasche, in deren

[1] Zeitschrift f. analyt. Chemie 18, 199.

Hals man einen Kautschukpfropfen eingepasst hat, durch dessen einfache Bohrung eine bis an den Boden der Flasche reichende 25 CCm.-Pipette hindurchgeht. Dieselbe ist an ihrem oberen Ende mit einem Stückchen Schlauch und Quetschhahn verschlossen. Die Flasche wird an einem gleichmässig warmen Orte aufbewahrt. War der Weingeist rein, so nimmt die Flüssigkeit auch nach längerem Stehen keine braune, sondern nur eine gelbliche Färbung an.

4. Alkoholische Phenolphtaleïnlösung mit circa 1 Grm. des Farbstoffes in 200 CCm. Weingeist. In den Kautschukpfropfen der Flasche ist eine 1 CCm.-Pipette eingesetzt.

Die Menge der zur Analyse zu verwendenden Substanz hängt von ihrem Acetylgehalt ab, sie soll so gewählt werden, dass zu ihrer Verseifung 12—20 CCm. der alkoholischen Kalilauge verbraucht werden. Von Substanzen mit grosem Acetylgehalt kann man zur Erhöhung der Genauigkeit des Resultates die doppelte Menge nehmen, nur müssen dann 50 CCm. der alkoholischen Kalilauge an Stelle der unten vorgeschriebenen 25 CCm. zur Verseifung verwendet werden.

Die Substanz (meist 1—2 Grm.) wird in einem weithalsigen Kölbchen von 100—150 CCm. Inhalt abgewogen. Dann füllt man die in die Vorrathsflasche eingesetzte 25 CCm.-Pipette genau bis zur Marke mit alkoholischer Kalilauge und lässt dieselbe in den Kolben fliessen. Ist die Hauptmenge abgelaufen, so lässt man noch einige Zeit abtropfen, wobei man die nachfliessenden Tropfen zählt, um bei allen folgenden Versuchen die Pipette genau bis zu demselben Punkte entleeren zu können. Sodann erhitzt man den mit einem kleinen Trichter bedeckten Kolben 15 Minuten auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden, fügt 1 CCm. Phenolphtaleïnlösung zu und titrirt mit Salzsäure bis zur Entfärbung zurück.

In genau derselben Weise stellt man den Titer der alkoholischen Kalilösung. Man erwärmt also wieder 25 CCm. derselben 15 Minuten auf dem Wasserbade und titrirt sodann mit Salzsäure. Da ihr Titer etwas veränderlich ist, so wird er vor jeder Versuchsreihe neu gestellt.

Aus der Differenz zwischen der zweiten und ersten Titrirung lässt sich die Kalimenge leicht berechnen, welche zur Verseifung

der Substanz nothwendig war, und daraus ergibt sich weiter die Verseifungszahl, d. i. die Anzahl Milligramme Kalihydrat, welche zur Verseifung von 1 Grm. der acetylirten Substanz verbraucht werden.

Ist die zu untersuchende Verbindung eine Säure, so wird ein Theil des Kalihydrates zur Absättigung der Carboxylgruppe, der Rest zur eigentlichen Verseifung, d. i. zur Neutralisation der entstehenden Essigsäure verwendet. In solchen Fällen kann die Verseifungszahl als die Summe der „Säurezahl" und der „Acetylzahl" angesehen werden.

Moleculargewichtsbestimmung von Fettalkoholen. [1]

Das Molekulargewicht höherer Fettalkohole, ferner des Cholesterins und ähnlicher Verbindungen lässt sich durch Ermittlung der Verseifungszahl ihrer Essigsäureester ebenso sicher und auf einfachere Weise bestimmen, als nach der schönen Methode von C. Hell. [2]

Man stellt durch Kochen mit dem gleichen bis doppelten Gewichte Essigsäureanhydrid den Essigester her, giesst die heisse Mischung in Wasser ein und kocht wiederholt mit Wasser aus. Das Product kann endlich noch aus Weingeist umkrystallisirt werden. Sodann bestimmt man die Verseifungszahl.

Als Beispiel sei die Moleculargewichtsbestimmung des Cetylalkohols angeführt:

Titer der Salzsäure: 1 CCm. HCl = 0·02577 Grm. KHO.
25 CC. alkoholische Kalilauge = 30·35 CCm. HCl.

2·5715 Grm. Cetylessigsäureester wurden mit 25 CCm. alkoholischer Kalilauge verseift, zum Zurücktitriren 10·90 CCm. HCl. verbraucht.

Somit ist die 30·35—10·90 = 19·45 CCm. Salzsäure entsprechende Kalihydratmenge zur Verseifung verwendet worden, also 19·45 × 0·02577 = 0·5012 Grm. KHO. Die Verseifungszahl ist sonach

$$501 \cdot 2 : 2 \cdot 5715 = 194 \cdot 9.$$

---

[1] Vergl. auch Benedikt: Analyse der Fette und Wachsarten. pag. 116.
[2] Liebig's Ann. 223, 269.

Das Moleculargewicht (M) des Essigsäureesters ergibt sich aus der Proportion:

$$M : 56 \cdot 1 = 1000 : 194 \cdot 9,$$

daraus folgt $M = 287 \cdot 7$, während es sich aus der Formel $C_{16}H_{33}O \cdot C_2H_3O$ zu 284 berechnet.

Von dem in dieser Weise ermittelten Moleculargewicht des Essigsäureesters hat man in allen Fällen 42 (entsprechend C_2H_2O) abzuziehen, um das gesuchte Moleculargewicht des Alkohols zu finden.

In gleicher Weise wurde das Moleculargewicht des Cholesterins ermittelt. Die Bestimmung ergab $M = 368 \cdot 4$, während das aus der Formel $C_{26}H_{44}O$ berechnete Moleculargewicht 372 ist.

Untersuchung von Oxysäuren.

Die Säurezahl und daraus das Moleculargewicht organischer Säuren lässt sich bekanntlich sehr rasch durch Titration der weingeistigen Lösung von circa 5 Grm. der Säure mit wässriger $^1/_2$-Normallauge unter Anwendung von Phenolphtalëin als Indicator ermitteln. Will man erfahren, wie viele Hydroxylgruppen in der Formel der Säure enthalten sind, so acetylirt man die Säure in gewohnter Weise, reinigt das Product durch wiederholtes Auskochen mit Wasser, dem man zum Schlusse noch ein Umkrystallisiren aus Weingeist folgen lassen kann, und bestimmt nunmehr die Säurezahl und die Verseifungszahl der acetylirten Säure. Je nachdem die Acetylzahl 1, 2, 3 .....n-mal so gross als die Säurezahl ist, enthält die Verbindung 1, 2, 3, ...n Acetylgruppen, respective die nicht acetylirte Säure Hydroxylgruppen.

Will man dieses Verfahren zur Untersuchung von aromatischen Säuren, Farbstoffen etc. anwenden, so muss man zurerst die ursprüngliche, nicht acetylirte Substanz auf ihr Verhalten gegen alkoholische Kalilauge prüfen. Dazu verfährt man genau wie bei der Bestimmung der Verseifungszahl. Das Verfahren ist anwendbar, wenn dabei die Verseifungszahl 0 gefunden wird, oder wenn sich eine in mehreren Versuchen constante Verseifungszahl ergibt. Wir behalten uns vor, über eine Reihe derartiger Versuche demnächst ausführlich zu berichten.

Als Beispiel für die Untersuchung von Oxyfettsäuren sei die Dioxystearinsäure angeführt.

	Gefunden:	Berechnet:
Säurezahl der Acetyldioxystearinsäure	139·0	140·2
Verseifungszahl „ „ „	412·2	420·6
Acetylzahl.....	273·2	280·4

Somit verhält sich die gefundene Acetylzahl zur Säurezahl nahezu wie 2 : 1.

Untersuchung von Fetten.

Durch Anwendung dieses Verfahrens lässt sich eine Lücke ausfüllen, welche die Analyse der Fette bisher aufwies.

Die natürlichen Fette bestehen, wenn wir von wachsartigen Beimengungen und geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen absehen, aus Glyceriden von flüchtigen, wasserlöslichen und nichtflüchtigen, unlöslichen Fettsäuren. Die nichtflüchtigen Fettsäuren kann man in gesättigte und ungesättigte unterscheiden oder die Eintheilung in der Weise vornehmen, dass man die Oxyfettsäuren jenen Säuren gegenüber stellt, welche keine Hydroxylgruppen enthalten.

Die Fettanalyse begründet ihre „quantitativen Reactionen" zur Unterscheidung der Fette auf dem grösseren oder geringeren Gehalt derselben an den genannten Gruppen von Fettsäuren.

Das Reichert'sche Verfahren liefert ein Mass für den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren.

Die Hehner'sche Methode lehrt die Menge der unlöslichen Fettsäuren bestimmen.

Das nach v. Hübl gemessene Jodadditionsvermögen gestattet, Schlüsse auf den Gehalt eines Fettes an ungesättigten Säuren zu ziehen.

Nur zur Bestimmung des Gehaltes an Oxyfettsäuren hatte man bisher kein Hilfsmittel. Durch Anwendung unserer Methode lässt sich der Hydroxylgehalt und, wenn die Natur der Oxysäure bekannt ist, auch der Gehalt des Fettes an dieser Säure genau ermitteln. Man ist dann im Stande zu entscheiden, ob ein Fett überhaupt Oxysäuren enthalte, Fette von bekanntem Oxyfett-

säuregehalt zu identificiren und in einigen Fällen Verfälschungen qualitativ und quantitativ nachzuweisen.

Wir haben vorläufig die wichtigsten Öle in den Bereich unserer Untersuchung gezogen.

100 Grm. des Öles werden mit 70 Grm. in 50 CCm. Wasser gelösten Kalihydrates und 150 CCm. starken Weingeists bis zur vollständigen Verseifung am Rückflusskühler gekocht. Der Kolbeninhalt wird in eine geräumige Schale ausgegossen, mit einem Liter Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und so lange gekocht, bis die Fettsäuren als vollkommen klare Schichte oben aufschwimmen und der Alkohol vertrieben ist. Die Fettschichte wird noch zweimal mit Wasser ausgekocht, dann durch Abhebern oder mittelst des Scheidetrichters vom Wasser getrennt und in ein kleines Becherglas gegossen, aus welchem sie nach dem völligen Absetzen des Wassers im Lufttrockenkasten bei einer ihren Schmelzpunkt um 20—30° übersteigenden Temperatur auf ein trockenes Filter gegossen werden.

50 Grm. der Fettsäuren werden sodann mit 40 Grm. Essigsäureanhydrid zwei Stunden in einem Kölbchen mit Rückflussrohr gekocht, die Mischung in ein hohes Becherglas von einem Liter Inhalt entleert, mit 500—600 CCm. heissem Wasser übergossen und gekocht[1]. Um ein Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden, leitet man durch ein nahe dem Boden des Bechers mündendes Capillarrohr einen langsamen Kohlensäurestrom ein. Nach einiger Zeit hebert man das Wasser ab und kocht noch dreimal mit der gleichen Wassermenge aus. Dann ist, wie man sich durch Prüfung mit Lackmuspapier überzeugen kann, alle Essigsäure entfernt. Endlich filtrirt man die acetylirten Säuren im Luftbade durch ein trockenes Filter und wägt 4—5 Grm. zur Bestimmung der Säurezahl, 2—3 Grm. zur Bestimmung der Verseifungszahl ab. Bei Ricinusöl wird man zweckmässig die

[1] Essigsäureanhydrid wird durch warmes Wasser sehr rasch zerlegt. Versuche, die Entfernung der Essigsäure dadurch zu beschleunigen, dass man nach dem Kochen mit Essigsäureanhydrid statt in Wasser in verdünnten Weingeist eingoss, haben ergeben, dass sich dabei ein Theil der Fettsäure leicht ätherificirt.

doppelte Menge alkoholischer Kalilauge, also 50 CCm. zur Verseifung verwenden.

In der folgenden Tabelle sind die bei der Untersuchung einiger Öle gefundenen Zahlen zusammengestellt.

Die erste Columne enthält die Säurezahlen der nicht acetylirten Fettsäuren, aus welchen nach der Formel $M = 56100 : S$ die in der zweiten Columne stehenden mittleren Moleculargewichte berechnet sind. Die Säurezahlen des Rüböles und Ricinusöls sind auffallend niedrig. Es steht dies in voller Übereinstimmung mit den von Valenta[1] ermittelten Verseifungszahlen dieser Öle. Der Grund dieser Erscheinung liegt in dem hohen Moleculargewicht der darin enthaltenen Fettsäuren, der Brassicasäure und Ricinusölsäure.

Die dritte, vierte und fünfte Columne enthalten die Säurezahlen, Verseifungs- und Acetylzahlen der acetylirten Fettsäuren. Die Betrachtung der Acetylzahlen lehrt, dass nur das Ricinusöl mit der Zahl 153·4 einen grossen Gehalt an Oxyfettsäuren besitzt, dass aber auch andere Öle, insbesondre Cottonöl, Mohnöl und Sesamöl, nicht ganz zu vernachlässigende Mengen solcher Säuren enthalten.

Das Verfahren lässt sich somit sehr gut zur Untersuchung von Ricinusöl anwenden, indem es ermöglicht, die Abwesenheit von Verfälschungen zu constatiren und die Quantität beigemischter Öle genau zu bestimmen, da schon ein Zusatz von nur fünf Procent eines anderen Öles die Acetylzahl um 7·5 Einheiten erniedrigt.

Die Identifirung von Cottonöl kann durch Bestimmung der Acetylzahl leicht bewirkt werden.

Wir sind damit beschäftigt, das Verhalten der festen Fette und Wachsarten bei dieser Reaction zu studiren und deren Anwendbarkeit zur Untersuchung solcher Producte der Fettindustrie zu prüfen, welche Oxyfettsäuren enthalten, so des Türkischrothöles und des Destillat-Stearins.

---

[1] Dingler's Journal 249, 271.

Fettsäuren aus:	Nicht acetylirt		Acetylirt		
	Säurezahl	Molecular-gewicht	Säurezahl	Verseifungszahl	Acetylzahl
Arachisöl	198·8	282·2	193·3	196·7	3·4
Cottonöl	199·8	280·8	195·7	212·3	16·6
Crotonöl	201·0	279·1	195·7	204·2	8.5
Hanföl	199·4	281·3	196·8	204·3	7·5
Leinöl	201·3	278·7	196·6	205·1	8·5
Mandelöl	201·6	278·3	196·5	202·3	5·8
Mohnöl	200·6	279·7	194·1	207·2	13·1
Nussöl	204·8	273·9	198·0	205·6	7·6
Olivenöl	197·1	284·6	197·3	202·0	4·7
Pfirsichkernöl	202·5	277·0	196·0	202·4	6·4
Ricinusöl	177·4	316·2	142·8	296·2	153·4
Rüböl	182·5	307·4	178·5	184·8	6·3
Sesamöl	200·4	279·9	192·0	203·5	11·5

Beiträge zur Kenntniss der Azoverbindungen.

Von Prof. **J. V. Janovsky.**

(Mit 3 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Jänner 1887.)

In der Abhandlung über Nitroazokörper und Bromsubstitutionsproducte des Azobenzols[1] habe ich nachgewiesen, dass durch Einwirkung von Brom (1 Molekül) auf in Eisessig gelöstes Azobenzol (1 Molekül), zwei Bromazobenzole entstehen, von denen eines, nach einer Analyse meines Assistenten Herrn L. Erb, sich als Monobromazobenzol erwies.

Die weiteren Untersuchungen über die Bromirung von Azokörpern, welche ich in einer kurzen Abhandlung im 13. Hefte der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin[2] mit Herrn Erb veröffentlichte, ergaben, dass neben diesem Monobromazobenzol, noch zwei andere Monobromide und eventuell ein Dibromid entstehen.

Bekanntlich ist es früher nicht gelungen Monohalogenderivate des Azobenzols, weder durch directe Substitution darzustellen, noch selbe durch Condensation mit Diazoverbindungen zu erhalten. Die von uns dargestellten Monobromazobenzole waren überhaupt die ersten Monohalogenazoverbindungen.

Wenige Monate nach Veröffentlichung unserer Arbeit in diesen Sitzungsberichten, hat Herr Heumann in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft aus Diazokörpern (*p*-) Monochlorazobenzol erhalten und ist ihm auch gelungen, auf diesem Wege das Nitril der Azobenzolmonocarbonsäure, welches ich aus der Parasulfosäure des Azobenzols im Jahre 1882 darstellte,[3] zu erhalten.

---

[1] Berichte der kais. Akademie d. Wissenschaften. Jahrg. 1886, p. 623.

[2] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1886, p. 2155.

[3] Siehe diese Berichte 1882, p. 762.

Wir haben nun die Untersuchung der directen Substitutionsproducte der Azokörper, welche uns für die Stellungsfrage wichtig erscheint, fortgesetzt und kamen zu folgenden Resultaten.

Monobromsubstitutionsproducte.

Die Darstellung der Bromazobenzole durch directe Einwirkung von Brom hat bekanntlich Werigo zuerst versucht und nachgewiesen, dass Dibrom und Tetrabromazobenzid (Azobenzol) dabei entsteht. Ersteres wurde auch durch Reduction des *p*-Bromnitrobenzols mit alkoholischer Kalilauge erhalten, und ist somit ein symmetrisches Diparadibromazobenzol

$$\underset{(4)}{Br}C_6H_4—\underset{(1)}{N} = \underset{(1)}{N}—C_6H_4\underset{(4)}{Br}$$

Dasselbe schmilzt bei 205° (uncorr.) und bildet gelbe Nadeln.

Das Tetrabromazobenzol krystallisirt in feinen, fast farblosen Nadeln, die bei 302° schmelzen. Dieses Product erhielt Werigo durch Bromiren in alkoholischer Lösung.

Die Darstellung der Monobromazobenzole gelingt in essigsaurer Lösung, wie ja von vornherein zu erwarten war. Da jedoch diese Substitutionsproducte leicht Hydrazoverbindungen, wie auch Additionsproducte liefern, so ist ein genaues Einhalten der Verhältnisse, wie auch der Temperatur von Wichtigkeit. Löst man 10 Grm. Azobenzol in 50 Cc. Eisessig, erwärmt auf 50—60° C. und trägt 9 Grm. (theor. 8·89) Brom ein, so findet eine langsame Einwirkung statt; lässt man nun, nachdem man 4 Stunden bei obiger Temperatur behandelt, erkalten, so erstarrt der Kolbeninhalt zu langen, orangerothen Krystallen, welche aus den Bromazobenzolen bestehen.

Die Hauptmasse ist ein leicht lösliches Product und besteht, wie wir nachgewiesen, aus Meta-, Para- und in kleiner Menge (3—5%) Orthobromazobenzol neben *o*-Dibromazobenzol.

Durch successives Behandeln mit Spiritus von 80% und absolutem Alkohol lassen sich das Para- und Metabromid vom Orthobromide abscheiden, schliesslich bleibt ein in goldglänzenden Blättchen schwer lösliches Dibromid zurück, welches einen Schmelzpunkt von 187° C. hat und irrthümlich als Monobromid

in der Abhandlung, die in den Berliner Berichten erschien, von uns beschrieben wurde.

Das Meta- und Parabromid können nur durch fractionirte Krystallisation aus Spiritus getrennt werden.

Der Abbau derselben, der mit Zinn und Salzsäure ausgeführt wurde, gab aus dem bei 53—55° C. schmelzenden Bromide ein flüssiges Monobromanilin — also Metabromanilin — das bei 82° C. schmelzende Bromid gab Parabromanilin (63° C.) und das Dibromazobenzol ein Orthobromanilin (29—30° C.). Somit ist das bei 82° C. schmelzende Product

$$\underset{(1)}{C_6H_5N} = \underset{(1)}{N}.\underset{(4)}{C_6H_4Br}$$

das bei 55—56° schmelzende Bromid

$$\underset{(1)}{C_6H_5N} = \underset{(1)}{N}.\underset{(3)}{C_6H_4Br}.$$

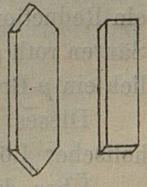
Das Orthomonobromid konnte nicht rein abgeschieden werden, da es in geringster Menge entsteht.

Das Dibromid 187° C. (Schmelzpunkt) ist

$$\underset{(2)}{BrC_6H_4N} = \underset{(1)}{NC_6H_4Br}.$$

Parabromazobenzol.

Das bei 82° C. schmelzende *p*-Bromazobenzol ist unzersetzt flüchtig und krystallisirt in orangerothen, brillant glänzenden Tafeln, die unter dem Mikroskope die Combination $P\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, $\infty P\infty$, respective $\infty P\infty$, $\infty P\infty$, $0P$ zeigen. Bei raschem Verdunsten scheiden sich Durchwachsungszwillinge ab, deren Endflächen nicht ausgebildet sind, sowie auch Vierlinge. Alkohol löst es in der Kälte schwer, beim Kochen sehr leicht auf. Aus Petroleumäther, Äther, in welchen das Bromid leicht löslich ist, krystallisirt es in eben solchen Krystallen. Von Salpetersäure wird es leicht nitrirt. Schwefelsäure löst es so wie Azobenzol. Beim Kochen mit Reductionsmitteln wird es nur schwer abgebaut, am leichtesten mit Zink und Salzsäure, oder Zinn und Salzsäure. Schwefel-



ammonium bei andauerndem Kochen färbt es dunkler. Eine alkalische Zinnchloridlösung lässt das Bromid ungeändert — eine saure Lösung scheidet bald ein in blassgelben Tafeln krystallisirendes Bromhydrazobenzol ab.

Durch Einwirkung von Salpetersäure in Eisessiglösung entstehen gleichzeitig zwei Producte und zwar ein in Alkohl, Aceton, Äther leicht lösliches, in gelben Nadeln krystallisirendes Product, dessen Schmelzpunkt 107—108° C. (uncorr.) ist; dieses gab bei der Brombestimmung 26·33 Brom statt 26·15 und ist somit ein Monobromnitroazobenzol

$$C_{12}H_8\underset{(4)}{Br}.NO_2.\underset{(1)}{N_2};$$

bei andauerndem Kochen mit Amonhydrosulfid färbt es sich grün (in alkoholischer Lösung), dann gelb und fällt beim Erkalten ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Amidobromazobenzol heraus.

Das zweite bei der Nitrirung in Eisessig entstehende Product ist roth, krystallisirt in wolligen Nadeln, löst sich schwer in Alkohol, leichter in Aceton nnd gar nicht in Petroleumäther. Der Schmelzpunkt ist 190° C.

Die Analyse desselben ergab:

	th.
C = 41·55	41·05
H = 2·04	1·98
Br = 23·04	22·08

und ist dieses Product somit ein *p*-Bromdinitroazobenzol. Beim Reduciren mit Amonhydrosulfid färbt es sich braun und liefert ein Reductionsproduct, welches die Lösungen stark tingirt, durch Säuren roth gefärbt wird und den Reactionen nach wahrscheinlich ein *p*-Bromdiamidoazobenzol ist.

Dieses letztere krystallisirt in goldgelben Tafeln aus alkoholischer Lösung und färbt Wolle substantiv wie Chrysoidine.

Über die Stellung der Nitrogruppen können wir endgiltig erst nach völligem Abbau urtheilen, doch ist die wahrscheinliche Stellung nach den früher gewonnen Resultaten folgende:

$$\underset{4}{Br}C_6H_4\underset{1}{N} = \underset{1}{N}.C_6H_3(NO_2)_2(2,4)$$

Bei der Sulfirung der Paraderivate des Azobenzols (Nitro- und Bromderivat) entstehen symmetrische Para-, Nitro-, *p*-Sulfosäuren, beziehungsweise *p*-Bromparasulfosäuren. Bei der Bromirung der *p*-Sulfosäure entsteht *p*-Brom-*p*-Sulfosäure. Somit erscheint es als höchst wahrscheinlich, dass bei der Nitrirung von *p*-Bromazobenzol *p*-Brom-, *p*-Nitroazobenzol entsteht. Durch Dinitrirung von Diparaderivaten (*p*-Nitro-, *p*-Sulfosäure) und Diparadinitroazobenzol entstehen immer assymmetrische Dinitroproducte und wird dies in obigem Falle wahrscheinlich auch der Fall sein. Das Bromid wäre somit das Chrysoïdinbromid, da dem Chrysoïdin die Formel

$$C_6N_5N = \dot{N}.C_6H_3(NH_2)^{2\,2}_{4}$$

gegeben wird.

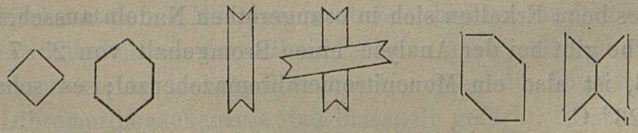
Um die Identität oder Verschiedenheit festzustellen, sind Versuche mit Chrysoïdin im Gange.

Beim Behandeln des *p*-Bromazobenzols mit rauchender Schwefelsäure (14% SO_3), und zwar auf 1 Theil Bromid 5 Theile Schwefelsäure, erhält man eine Bromazobenzolmonosulfosäure, welche beim Verdünnen mit Wasser in orangebraunen, goldschimmernden Blättern krystallisirt, die Säure gab bei der Analyse:

		theoretisch
Brom	24·02	23·50
Wasser	13·48	13·67
Schwefel	9·21	9·39

woraus sich die Formel $C_{12}H_8Br.N_2.SO_3H + 3aq$ berechnet.

Aus wässeriger Lösung krystallisirt sie in sehr flachen Nadeln, das Kaliumsalz in rhombischen Tafeln, wasserfrei; das



Ka-Salz Na-Salz Zn-Salz

Natriumsalz in seideglänzenden, gelben Nadeln, welche unter dem Mikroskope als Zwillinge sich zu erkennen geben. Das Zinksalz ist in der Form höchst charakteristisch. Die Schwer-

löslichkeit des Natronsalzes macht diese Säure geeignet als Reagens auf Natronsalze.

Nach sämmtlichen Reactionen ist also die Säure identisch mit der aus Azobenzolparasulfosäure durch directe Bromirung erhaltenen Säure, die ich im Jahre 1884 in diesen Sitzungsberichten, pag. 647 (Bd. LXXXIX, Abth. II) beschrieb. Die Constitution ist somit

$$\underset{(4)}{Br}—\underset{(1)}{C_6H_4}N=N\underset{(1)}{C_6H_4}.\underset{(4)}{SO_3H}+3aq.$$

Beim Abbau liefert sie Bromanilin (Schmelzpunkt 63, 50° C.) und Sulfanilsäure.

Metabromazobenzol.

Dasselbe entsteht in bedeutender Menge beim Bromiren des Azobenzols, es ist in vielen Eigenschaften, namentlich dem niedrigen Schmelzpunkt, der durch geringe Mengen von ihm beigemischtem Parabromazobenzol von 53—63° schwanken kann, dem Azobenzol ähnlich und wurde ursprünglich von uns stets als unbromirtes Azobenzol angesehen, ehe die Analyse uns nachwies, dass der aus den Mutterlaugen des Parabromazobenzols krystallisirende, dem Azobenzol ähnliche Körper Metabromazobenzol ist. In reinem Zustande aus Petroleumäther krystallisirt, bildet das Metabromazobenzol gelbbraune Blätter, die bei 53—55° C schmelzen und sich in Alkohol, Äther, Petroleumäther, Chloroform und Benzol leicht lösen. Das geschmolzene Product bleibt lange flüssig und erstarrt erst beim Umrühren. Es ist unzersetzt flüchtig.

Löst man dieses Product in Eisessig oder aber behandelt man es zuerst mit Salpetersäure (1, 4) und setzt nach und nach rauchende Salpetersäure hinzu, so erhält man ein Nitroproduct, welches beim Erkalten sich in orangerothen Nadeln ausscheidet; dasselbe gibt bei der Analyse einen Bromgehalt von 25·7 statt 26·16, ist also ein Mononitrometabromazobenzol; es schmilzt bei 123° C.

Metabromazobenzolsulfosäure.

Löst man das bei 53—55° C. schmelzende Monobromazobenzol in rauchender Schwefelsäure und erwärmt auf 160—170° C.

so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser eine Sulfosäure aus, die der Gries'schen *p*-Sulfosäure des Azobenzols ähnlich sieht.

Der Wassergehalt der Säure = 9·8 statt 9·40
der Schwefelgehalt = 9·65 „ 9·64,

woraus die Formel

$$C_{12}H_8Br.N_2.SO_3H + 1^1/_2 aq$$

sich ableitet.

Die Säure verhält sich der *p*-Brom-*p*-Sulfosäure des Azobenzols ganz ähnlich und liefert ebenso schwer lösliche Alkalisalze wie jene. Mit Kaliumsalzen (Chlorkalium, Kaliumsulfat, Nitrat) liefert sie selbst in 1-procentigen Lösungen einen perlmutterglänzenden, in mikroskopischen Nadeln krystallisirenden Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisirt die Form zeigt: (∞P, $P\infty$, P).

Das Natriumsalz fällt ebenfalls aus 1-procentigen Lösungen[1] von Natriumchlorid oder Sulfat in blassgelben, perlmutterglänzenden Blättern. Die Reaction ist ungemein empfindlich und empfiehlt sich die Metabromazobenzolsulfosäure als ein vorzügliches Reagens auf Natrium. Das Natronsalz krystallisirt aus heissem Wasser in grossen perlmutterglänzenden Tafeln.

Die Versuche, welche mit 1-procentigen Lösungen von Kalium- und Natriumsalzen gemacht, behufs Verwendung der Sulfosäure in der Analyse, ergaben sehr befriedigende Resultate, welche wir demnächst in einer kurzen Arbeit besprechen wollen.

Das neben dem Para- und Metabromazobenzol entstehende Orthodibromazobenzol krystallisirt in goldglänzenden Schuppen, die bei 187° C. schmelzen und schwer flüchtig sind. Dieses Product, welches wir früher für ein Monobrom, respective für identisch mit dem *o*-Monobromazobenzol hielten, lässt sich durch heissen Alkohol rein darstellen. Es ist in Äther, Alkohol schwer, in Aceton leichter löslich, Benzol löst es ebenfalls. Die Lösungen des Dibromorthoazobenzols sind blassgelb gefärbt. Dieses Orthodibromazobenzol, das isomer ist mit dem bei 205° schmelzenden

[1] Natronsalze 1 Grm. in 1 Liter gelöst, geben nach längerem Stehen ebenfalls noch eine, wenn auch schwache Reaction.

Diparabromazobenzol und Dimetabromazobenzol vom Schmelzpunkt 125·5° C., welche letztere durch Reduction der Nitrobrombenzole — beziehungsweise Oxydation der Hydrazobrombenzole erhalten wurden — zeigt, wie erwähnt, einen Schmelzpunkt von 187° C. und gibt beim Abbau Orthobromanilin (29—30° Schmelzpunkt).

In eisessigsaurer Lösung nitrirt sich das Dibromid sofort zu einem Nitroderivat, das beim Erkalten rothe, schwer lösliche Nadeln bildet, deren Analyse

Kohlenstoff	= 30·08	30·32
Wasserstoff	= 1·45	1·06
Brom	= 33·71	33·26

gab. Daraus berechnet sich ein Trinitrodibromazobenzol. Der Schmelzpunkt desselben wurde zu 135° C. bestimmt.

Substituirte Nitroazokörper und Verhalten der Nitroazokörper zu Reductionsmitteln.

Während die Darstellung der Nitrobromazobezole durch Nitrirung der Bromide leicht vor sich geht, gelingt es nur schwer Brom oder andere Halogene in die Nitroazobenzole einzuführen. Es ist uns zum Beispiele nicht gelungen, durch Einwirkung von Brom in essigsaurer oder alkolischer Lösung aus Paranitroazobenzol Bromide zu erhalten, ebenso wenig reagirt Diparadinitroazobenzol. Das von uns im Sommer vorigen Jahres dargestellte Orthonitroazobenzol, welches durch Nitrirung von Azobenzol in Eisessig erhalten wird,[1] reagirt mit Brom und gibt ein Substitutionsproduct.

Das

Orthonitroazobenzol

entsteht leicht, wenn man die Lösung des Azobenzols in Eisessig erwärmt (auf 90—100° C.), circa die gleiche Menge von rauchender Salpetersäure (auf 10 Grm. Azobenzol circa 10 Grm.) einträgt und nach stürmischer Reaction erkalten lässt. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Dieses Nitroazobenzol wird mit Wasser

[1] Siehe auch diese Berichte der kais. Akademie, Bd. XCIII, II. Abth., p. 623.

abgeschieden, gewaschen und aus Spiritus umkrystallisirt. Es schmilzt bei 125°—127° C. (während das Paranitroazobenzol bei 137° schmilzt), ist in Alkohol, Äther, Aceton viel leichter löslich als das *P*-Nitroazobenzol. Die Lösungen haben eine satt-orangerothe Farbe.

Bromirt man das Nitroderivat in Eisessiglösung, so erhält man ein Monobromnitroazobenzol von blassgelber Farbe, das in Alkohol schwer löslich ist. (Schmelzpunkt = 132° C.)

Wesentlich verschieden von dem Paranitroazobenzol verhält sich das Orthonitroazobenzol gegen Reductionsmittel.

Reducirt man mit alkoholischer Kalilauge, oder Natriumamalgam oder alkalischer Zinnchlorürlösung, so verfärbt sich die Flüssigkeit schön smaragdgrün; diese Lösung entfärbt sich an der Luft, oder auch wenn man CO_2 durch dieselbe leitet. Einen den früher beschriebenen Nitrolsäuren, die wir aus Mono- und Dinitroderivaten erhielten [1], analogen Körper, dem die Gruppe $=N—OH$ oder NO eigen wäre, haben wir nicht isoliren können. Wahrscheinlich bildet er sich bei den oben angeführten Reactionen vorübergehend.

Erhitzt man längere Zeit mit alkoholischem Kali, so fängt die Flüssigkeit plötzlich stark zu stossen an und scheidet sich ein gelber, seideglänzender Niederschlag in derselben aus. Setzt man auch Alkohol hinzu und kocht 1—2 Stunden, so tritt weiter keine Veränderung ein.

Dieser Niederschlag ist leicht rein zu erhalten, da er vom Nitroazobenzol, sowie Amidoazobenzol (ortho), welches letztere immer in geringer Menge nebenbei entsteht, durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig unterschieden ist.

Benzol nimmt in der Siedehitze mehr von diesem Körper auf; am besten reinigt man ihn mit höher siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen. Ein Gemisch von Xylol und Toluol löst ihn bei der Siedetemperatur; beim Erkalten fällt das Nitroproduct fast vollständig heraus. Lässt man die Lösung sehr langsam (im Wasserbade) erkalten, so scheidet sich dieses Product in orangegelben Schuppen aus. Seine auffallendste Reaction ist die, dass er von Schwefelsäure von 66° Bé mit kirschrother Farbe aufgenommen

---

[1] Siehe diese Berichte 1885, p. 207.

wird, von rauchender Schwefelsäure mit violetter Farbe. Wird die Lösung auf eine Glasplatte ausgebreitet, so färbt sie sich prächtig blau.

Denselben Körper erhielten wir noch bei der Reduction von *o*-Nitroazobenzol mit Natriumamalgam. Man löst das Nitroproduct in 90-procentigem Alkohol und trägt soviel flüssiges Natriumamalgam ein, als zur Azotirung nöthig ist (auf 1 Molekül Nitroazobenzol 2 Moleküle Natrium). Beim Eintragen des Natriumamalgams verfärbt sich die Flüssigkeit braun, dann olivengrün und schliesslich, wenn fast $^3/_4$ des Amalgams eingetragen sind, prächtig smaragdgrün (etwa wie eine gesättigte Lösung von Chromsulfat) — trägt man das Amalgam vollständig ein, so schlägt die Farbe um und wird gelb, wobei sich ein flockiger Niederschlag abscheidet — 10 Grm. Nitroazobenzol geben bei obiger Behandlung circa 9 Grm. des Reductionsproductes.

Wir erwarteten auf diese Art zu einem Hexaazobenzol zu gelangen

$$2\,C_6H_5N{=}N.C_6H_4NO_2 + 4\,Na_2 + 4\,H_2O = \begin{array}{l} =C_6H_5N{=}N.C_6H_4N \\ \qquad\qquad\qquad\quad\;\; \| \\ =C_6H_5N{=}N.C_6H_4N \end{array} + 8\,NaOH.$$

Die Analysen haben aber diese Annahme nicht bestätigt. Wird noch überschüssiges Natriumamalgam zugesetzt, so tritt keine weitere Änderung ein. Fällt man das gebildete Product mit Wasser und Salzsäure heraus, so resultirt ein schwach geröthetes Filtrat, das beim Eindampfen sehr wenig grünschillernde Krystalle liefert. Der Niederschlag, der den Körper enthält, wird gewaschen, getrocknet und aus Xylol umkrystallisirt.

Die Analysen der getrockneten Substanz gaben:

Kohlenstoff =	69·13	70·12
Wasserstoff =	5·51	5·07

Die theoretische Berechnung ist C = 70·93, H = 4·44. Da die Substanz beim Erhitzen zerfällt, erklärt sich die Differenz dadurch, dass nicht alles Wasser entfernt werden kann. Aus den Zahlen leitet sich die Formel $C_{24}H_{18}N_6O$ ab.

Im reinem Zustande ist es ein orangegelbes, aus fettig sich anfühlenden, mikroskopischen Schuppen bestehendes Pulver,

welches bei 206° C. nicht unverändert schmilzt und sich unter theilweiser Zersetzung sublimiren lässt. Aus siedendem Eisessig krystallisirt es in Blättchen, die mikrokrystallinisch sind, aus Xylol ebenfalls; in Anilinöl ist es leichter löslich und liefert die Lösung grosse Blätter, die Combinationen von ∞P, oP oder ∞P, $P\infty$ darstellen. Die Blätter sind sternförmig verwachsen. Salzsäure reagirt auf den Körper nicht. Rauchende Salpetersäure löst ihn mit fuchsinrother Farbe; beim Erwärmen dieser Lösung tritt eine heftige Reaction ein und es scheidet sich nach dem Erkalten ein sattgelbes krystallinisches Nitroderivat aus. Auch in eisessigsaurer Lösung nitrirt der Körper. Schwefelsäure (66° Bè), sowie Chlorsulfonsäure lösen den Körper mit kirschrother Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine rothe Lösung, die von Reductionsmitteln nur schwer angegriffen wird. Zink und Schwefelsäure in diese Lösung eingetragen, färbt gelbroth und erst nach langer Einwirkung wird die Lösung blassrosa gefärbt.

Irgend welche den Hydrazokörpern ähnliche Verbindungen konnten bislang nicht erhalten werden. Rauchende Schwefelsäure löst in der Kälte mit charakteristischer methylvioletter Farbe; auch diese Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser roth. Beim Stehen an der Luft verfärbt sie sich stahlblau. Dieses Verhalten, sowie das gegen Reductionsmittel (Zink und Essigsäure, Zinn und Salzsäure) sprechen nicht dafür, dass der Körper ein intermediäres Reductionsproduct zwischen $C_6H_5N = N . C_6H_4NO_2$ und $C_6H_5N = N . C_6H_4NH_2$ wäre — denen alle die von uns beschriebenen Nitrolkörper der Azoreihe lassen sich zu Amidokörpern reduciren und lösen sich in Alkalien mit blauer Farbe auf. Dieses Product wird weder von wässerigem, noch alkoholischem Kali angegriffen und verhält sich ganz neutral gegen Alkalien, wie Säuren. Nur höchst concentrirte Säuren reagiren mit dem Körper. Der hohe Schmelzpunkt, die Schwerlöslichkeit sprechen dafür, dass wir es hier mit einer complicirten Azoverbindung zu thun haben. Die Analysen stimmen am besten auf einen Körper, dessen Formel

$$C_6H_5N = NC_6H_4 - \underset{\diagdown\ \diagup \atop O}{N - N} - C_6H_4N = NC_6H_5$$ [1]

[1] Ein Hexaazobenzol erforderte $\begin{matrix} C = 73 \cdot 85 \\ H = 4 \cdot 61. \end{matrix}$

also ein Hexaazooxybenzol. Doch kann nur der Abbau und das Studium eingehender Reactionen die von uns angenommene, bislang hypothetische Formel rechtfertigen. Wir behalten uns vor, auf dieses interessante Reductionsproduct in der nächsten Abhandlung zurückzukommen.

Mononitroazobenzolsulfosäure.

Die Mononitrosulfosäuren des Azobenzols habe ich in diesen Berichten (Jahrg. 1882, p. 238 — Jahrg. 1883, p. 714) beschrieben und nachgewiesen, dass beim Nitriren der Parasulfosäure des Azobenzols vorwiegend Paranitroparasulfosäure

$$\underset{(4)}{NO_2}C_6H_4N=N\underset{(1)}{C_6H_4}.\underset{(4)}{SO_3H},$$

und Metanitroparasulfosäure

$$\underset{(3)}{NO_2}C_6H_4N=N\underset{(1)}{C_6H_4}.\underset{(4)}{SO_3H}$$

gebildet werden, welche beide bei weiterem Nitriren in die Metaparanitroparasulfosäure übergehen.

$$\begin{matrix}(3)\ NO_2\\(4)\ NO_2\end{matrix}\!\!>C_6H_3N=N\underset{(1)}{C_6H_4}.\underset{(4)}{SO_3H}.$$

Letztere liefert ein Triamidobenzol (1, 2, 4), dessen Reactionen ich damals ebenfalls angeführt.

Alle Versuche, um durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Nitroderivate (Paranitroderivate) des Azobenzols Nitrosulfosäuren darzustellen, bewiesen uns nur, dass das *P*-Mononitroazobenzol mit Krystallschwefelsäure eine rothe Sulfosäure gibt, die aber nicht genügend rein isolirt werden konnte.[1] Die rauchende Säure reagirt fast gar nicht und die Pyroschwefelsäure zerstört den grössten Theil des Nitroazobenzols. Dinitroazobenzol löst sich in rauchender Schwefelsäure und Chlorsulfosäure auf, fällt aber mit Wasser unverändert wieder heraus. Das *O*-Nitroazobenzol reagirt aber auf Schwefelsäure viel leichter.

---

[1] Da die Säure roth und auch rothe Salze gibt, so kann sie nicht identisch sein mit der *p*-Nitro-*p*-Sulfosäure.

Trägt man das bei 127° C. schmelzende *O*-Nitroazobenzol (1 Theil) in (5 Theile) rauchende Schwefelsäure (14% activ SO_3) ein, erwärmt einige Minuten auf 160°, so löst sich der Azokörper mit rothgelber Farbe auf, die Lösung bräunt sich dann und nimmt endlich eine grüne metallisch-glänzende Farbe an.

Verdünnt man dann sofort mit Wasser (2 Volume), so scheidet sich nach dem Erkalten die Säure in langen, rothen Nadeln aus, die sehr zerfliesslich sind und getrocknet einen Schwefelgehalt von 10·13% geben.

Die Analysen des Kaliumsalzes, Natriumsalzes und Silbersalzes geben die Zahlen

		theoretisch
Kalium	10·80	11·30
Natrium	7·22	6·99
Silbersalz	25·74	26·02

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel der Nitrosulfosäure

$$C_{12}H_9NO_2.SO_3H \quad \text{(wasserfrei gedacht)}.$$

Die Säure löst sich in Wasser mit dunkelrother Farbe.

Kaliumcarbonat fällt aus der Lösung einen purpurrothen wolligen Niederschlag; selbst verdünnte Lösungen werden gefällt.

Natriumcarbonat fällt nach einigen Stehen einen murexidähnlichen, krystallinischen Niederschlag. Beim Umkrystallisiren erhält man purpurrothe, metallisch-grün schimmernde, rhombische Täfelchen.

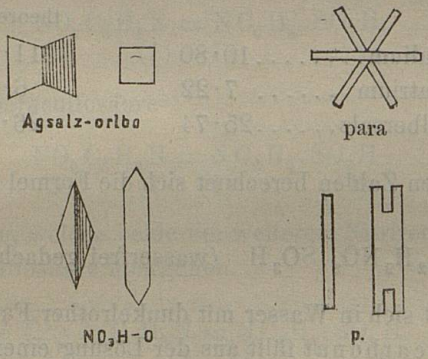
Die Stellung der Sulfogruppe wurde bislang nicht bestimmt.

O-Amidoazobenzol. [1]

Entsteht am besten durch Reduction des *O*-Nitroazobenzols mit Amonhydrosulfid in der Wärme. Vorübergehend bildet sich eine Nitrolsäure, die in wässerigen Alkalien mit violettblauer Farbe löslich. Beim Erkalten der genügend reducirten Lösung fällt das Orthoamidoazobenzol in gelben Krystallen heraus. Durch Umkrystallisiren aus warmem, verdünntem Alkohol erhält man es

[1] Siehe auch Berichte d. deutschen chemischen Gesellschaft 1886. 2155.

in goldgelben Nadeln, die einen brillanten Glanz besitzen und an den Pinakoïdflachen blau schimmern. Der Schmelzpunkt ist 123° C. (der des *P*-Amidoazobenzols 127·4). Salpetersäure fällt aus alkoholischen Lösungen einen bordeauxrothen Niederschlag, und ist das salpetersaure Salz viel schwerer löslich, als das des gewöhnlichen Amidoazobenzols. Mit HCl bildet es rothe Nadeln, die einen blauen Reflex zeigen, von Silbernitrat, sowie Oxalsäure wird es ebenso gefällt, wie das gewöhnliche Amidoazobenzol, doch unterscheiden sich diese Niederschläge durch ihre Krystallformen. Das Acetat des Paraamidoazobenzol ist viel leichter löslich, ebenso das Platinsalz, als die entsprechenden Orthoamidosalze.



Diazotirt und mit Basen condensirt, erzeugt es ähnliche Farbstoffe, wie das Paraamidoazobenzol. Eigenthümlich ist es, dass im Allgemeinen die Salze des *O*-Amidoazobenzols schwerer löslich sind, als die des *P*-Amidoazobenzols, während sonst gewöhnlich Paraverbindungen schwerer löslich sind.

Beim Nitriren des Azobenzols in Eisessig entstehen manchmal, und zwar wenn überschüssige Essigsäure angewendet wurde, rothe perlmutterglänzende Blättchen, welche beim Erkalten der Lösung früher herauskrystallisiren, als das Mononitroazobenzol. Dieselben sind im Aussehen dem Diparadinitroazobenzol sehr ähnlich und wurden auch wegen der Schwerlöslichkeit von uns früher für Diparadinitroazobenzol angesehen. Die Analyse derselben, sowie das Verhalten zu Lösungsmitteln bestätigte die Annahme nicht. Die Entstehung dieser Blätter, die ein Nitroproduct sind, hängt von der Concentration und Temperatur der Lösung wesentlich ab.

Wir erhielten die Krystalle neben Orthonitroazobenzol beim Lösen von 30 Grm. Azobenzol in 200 CC. Eisessig, Erwärmen auf 40° C. und Zusatz von 60 CC. HNO_3 (1·51). Nach 12-stündigem Stehen setzt sich das Nitroproduct ab (wir erhielten 10—14 Grm.). Die Mutterlauge liefert dann *O*-Nitroazobenzol.

Der Schmelzpunkt der Blätter ist 122° C.

Die Analyse ergab bis jetzt nicht gut übereinstimmende Resultate

C = 58·7	59·21
H = 4·07	3·72.

Das Nitroproduct entspricht am meisten noch einem Nitroazoxybenzol. Von diesen sind bislang zwei bekannt, eines das bei 139° C. schmilzt, in rothen Nadeln krystallisirt und eines das bei 49° C. schmilzt und in gelben Tafeln krystallisirt, beide entstehen beim Nitriren des Azoxybenzols.

Das oben angeführte, bei 122° C. schmelzende Product krystallisirt in Tafeln, die roth, perlmutterglänzend sind und in muscovitähnlichen Zwillingen aus Alkohol erhalten werden können. Mit alkoholischem Kali verfärbt es sich grün und reducirt sich zu einem Amidoproduct. Mit Brom geht es eine Verbindung ein, die bei 126° schmilzt. Mit Salpetersäure gibt es ein in langen Nadeln krystallisirendes Nitroproduct.

Mit der Untersuchung dieses Productes, sowie der Reductionsproducte der Dinitrokörper mit Natriumamalgam, sind wir eben beschäftigt und werden die von uns erlangten Resultate in einer nächsten Arbeit publiciren.

Über die Einwirkung von Brom auf Harnstoff.

Von **Alois Smolka.**

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1887.)

Diese Studie wurde in der Absicht angestellt, um zu erfahren, ob durch directe Einwirkung von Brom auf Harnstoff nicht ein Bromsubstitutionsproduct desselben erhalten werden könnte. Um darüber ein möglichst sicheres Urtheil zu gewinnen, brachte ich das Brom unter verschiedenen, im Folgenden näher beschriebenen Umständen mit dem Harnstoff zusammen, bemerke aber gleich hier, dass es mir nicht gelungen ist, meinen eigentlichen Zweck zu erreichen.

I. Zunächst schlug ich den in diesem Falle allerdings nicht sehr aussichtsvollen Weg ein, auf welchem Claus[1] zu Halogenderivaten des Thioharnstoffs gelangte: ich tröpfelte in eine concentrirte alkoholische Lösung von Harnstoff Brom ein und zwar wurden beide Substanzen in Mengen genommen, die je einem Molekül derselben entsprachen. Irgend eine Reaction war dabei nicht wahrzunehmen; schliesslich wurde die Lösung im Wasserbade bei gelinder Temperatur verdunstet, unter Beobachtung der Vorsicht, dass nicht etwa Wasserdampf in den Kolben gelangen konnte. Der Rückstand bildete eine weisse, in Wasser leicht lösliche Salzmasse von neutraler Reaction, die unter dem Mikroskop homogen aussah und kammförmig gezähnte Krystalle erkennen liess; ihre Lösung gab mit Silbernitrat Bromsilber und mit Platinchlorid Platinsalmiak.

0·238 Grm. der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0·0163 Grm. Ag und 0·4277 Grm. AgBr, entsprechend 81·55% Br.

---

[1] Beilstein's Handbuch d. org. Chemie, I. Aufl. p. 773.

Bei diesem Processe entstand also als Hauptproduct Brom-ammonium (Rechnung 81·63% Br.).

II. Nun wurden 3 Grm. Harnstoff mit 8 Grm. Brom (d. i. je ein Molekül) übergossen; das Ganze erwärmte sich und der Harnstoff löste sich in dem Brom fast ganz auf, während gleichzeitig eine mässige Gasentwicklung zu beobachten war. Das entweichende, mit Bromdampf gemengte Gas wurde in Kalkwasser geleitet, in der es keine Trübung verursachte; da es zum Theile auch die vorgeschlagene Flüssigkeit unabsorbirt passirte, so enthielt es sehr wahrscheinlich freien Stickstoff. Nachdem die Gasentwicklung im Abnehmen begriffen war, wurde das Kölbchen so lange im Wasserbade erhitzt, bis alles Brom verschwand; es hinterblieb ein gelbbrauner Rückstand, der sich in kaltem Wasser nur zum Theile auflöste; in heissem Wasser fand aber so gut wie vollständige Lösung statt. Beim Abkühlen der filtrirten Flüssigkeit schied sich ein deutlich krystallinisches, schweres Pulver aus, das einen blassgelben Stich besass und aus glänzenden Säulen bestand.

Eine Brombestimmung ergab ein negatives Resultat.

1·513 Grm. des lufttrockenen Krystallpulvers verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0·3225 Grm. = 21·32% H_2O.

Die Substanz war in Ammoniak löslich, röthete ziemlich stark blaues Lakmuspapier und gab beim Erhitzen im Glasröhrchen Dämpfe von Cyansäure und ein weisses Sublimat. Wahrscheinlich lag somit Cyanursäure vor.

0·201 Grm. wasserfreie Substanz gaben nach der Dumas'schen Methode verbrannt, im Zulkowsky'schen Apparat 56·5 CC. Stickstoff (bei 736·7 Mm. Barometerstand und 16° C. Temperatur), d. s. 0·06498 Grm. = 32·31% N.

0·3162 Grm. entwässerte Substanz gaben nach der Verbrennung mit vorgelegter Kupferspirale 0·3256 Grm. CO_2 = 0·0888 Grm. oder 28·08% C und 0·0724 Grm. H_2O = 0·008 Grm. = 2·55% H. Wasserfreie Cyanursäure = $C_3N_3H_3O_3$

	verlangt:	gefunden:
C	27·91%	28·08%
N	32·56 „	32·31 „
H	2·33 „	2·55 „

Auch der gefundene Krystallwassergehalt (21·32%) stimmt mit dem theoretischen (21·81%) der Cyanursäure $C_3N_3H_3O_3 + 2H_2O$. Folgende Reactionen wurden noch ausgeführt, um die Säure völlig zu charakterisiren:

Die heisse wässrige Lösung wurde mit concentrirter Natronlauge erwärmt: es schied sich das Natriumsalz $Na_3 . C_3N_3O_3$ aus, das beim Abkühlen wieder verschwand.

Beim Erhitzen der wässrigen Lösung mit wässriger Kalilauge schied sich ein weisser, unter dem Mikroskop Würfel zeigender Niederschlag des sauren Kaliumsalzes $K . C_3N_3H_2O_3$ aus.

Beim Erwärmen einer Lösung der Säure in verdünntem Ammoniak mit verdünnter ammoniakalischer Kupfervitriollösung fiel ein amethystfarbener, krystallinischer Niederschlag der Kupferverbindung $Cu . C_3N_3HO_3 . 2NH_3 + H_2O$ heraus.

Die ammoniakalische Lösung gab bei längerem Kochen mit Chlorbaryum einen weissen, krystallinischen Niederschlag; 0·179 Grm. des bei 100° C. getrockneten Niederschlages hinterliessen nach dem Glühen und Abrauchen mit Schwefelsäure 0·1452 Grm. Baryumsulfat = 47·69% Ba. Das saure Salz $Ba . C_3N_3HO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$, welches nach Wöhler[1] durch Kochen von wässriger Cyanursäure und Baryumchlorid bei Zusatz von Ammoniak erhalten wird, verlangt 47·08% Ba.

Bei Einwirkung von Brom auf Harnstoff in der Wärme entsteht demnach—ähnlich wie aus Chlor und Harnstoff—Cyanursäure und kann auf diese Weise auch vortheilhaft dargestellt werden, weil die ganze Operation eine höchst einfache und die Ausbeute eine ergiebige ist.

In Bezug auf die Reactionsgleichung, nach der dieser Process stattfindet, führe ich Nachstehendes an:

Ich fand wasserfreie (ungereinigte) Cyanursäure 1·681 Grm. und ausserdem blieb davon noch in der Mutterlauge von den ausgeschiedenen Krystallen etwas gelöst; ein Theil dieser Mutterlauge wurde schwach ammonikalisch gemacht und mit verdünnter ammoniakalischer Kupfervitriollösung erwärmt. Die ausgeschiedene und gewaschene Kupferverbindung $Cu . C_3N_3HO_3 . 2NH_3 + H_2O$ wog nach dem Trocknen bei 30° C. (auf die ganze Flüssig-

[1] Gmelin-Kraut's Handb. d. org. Chem., Bd. V, pag. 147.

keitsmenge gerechnet) 0·4425 Grm., entspricht daher 0·235 Grm. wasserfreier Cyanursäure. Im Ganzen wurden demnach 1·916 Grm. Cyanursäure erhalten, was beiläufig 1 Molekül Säure aus 3 Molekülen Harnstoff gleichkommt.

In der erwähnten Mutterlauge war neben Cyanursäure noch Bromammonium enthalten; in einem aliquoten Theile derselben wurde das Brom als AgBr gefällt und daraus für's Ganze 2·202 Grm. NH_4Br berechnet; aus den obigen 3 Molekülen Harnstoff entstanden somit $1^1/_2$ Moleküle NH_4Br. Die Reaction verlief also nicht so einfach, wie sie für die Einwirkung von Chlor auf Harnstoff im Gmelin-Kraut'schen Handbuche[1] formulirt wird, aber jedenfalls in ähnlicher Weise; vielleicht kann sie durch folgende Gleichung annähernd gegeben werden:

$$6CON_2H_4 + Br_9 = 2C_3N_3H_3O_3 + 3NH_4Br + N_3 + 6HBr.$$

Sicher ist, dass bei der Einwirkung von Brom auf Harnstoff in der Wärme Cyanursäure neben Bromammonium und freien Stickstoff entsteht, ähnlich wie dies bei der Einwirkung von Chlor auf Harnstoff der Fall ist; ein Bromsubstitutionsproduct tritt dabei nicht auf.

III. Ich versuchte schliesslich, das Brom auf Harnstoff im zugeschmolzenen Rohr in der Hitze einwirken zu lassen; auch diesmal wurde das obige Verhältniss (1 Mol. Brom: 1 Mol. Harnstoff) eingehalten. Nach mehrstündigem Erhitzen bei 90—100° C. befand sich in der Röhre noch flüssiges Brom. Nachdem die Temperatur auf 120° C. stieg, war es verschwunden; beim Öffnen des Rohres machte sich ein sehr starker Druck bemerkbar. Der Röhreninhalt war fest, gelbbraun und in Wasser unter Hinterlassung eines Rückstandes löslich, der nach völligem Auswaschen rein weiss war. Die wässrige Lösung enthielt Bromammonium.

Der weisse Rückstand, dessen Gesammtmenge 0·35 Grm. (aus 3 Grm. Harnstoff) betrug, war amorph, auch in Alkohol unlöslich, löste sich aber in Alkalien auf; er enthielt kein Brom und entwickelte beim Erhitzen im Glasröhrchen Dämpfe von Cyansäure.

---

[1] Bd. V. pag. 144: $3CON_2H_4 + Cl_3 = C_3N_3H_3O_3 + N + 2NH_4Cl + HCl$.

0·1127 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz gaben beim Verbrennen nach der Dumas'schen Methode im Zulkowsky'schen Apparate 32·5 CC. Stickstoff (bei 734·2 Mm. Barometerstand und 19° C. Temperatur gemessen), d. s. 0·03687 Grm. oder 32·72% N. (Cyamelid verlangt 32·56% N.)

Diesmal entstand also aus dem Harnstoff neben gasförmigen Producten und Bromammonium Cyamelid $=(CNOH)x$; seine Bildung ist leicht verständlich, wenn man sich erinnert, dass Cyanursäure — welche ursprünglich bei der Einwirkung von Brom auf Harnstoff entstanden war — in der Hitze in Cyansäure übergeht und dass sich diese mit grosser Leichtigkeit in die polymere, unlösliche Modification des Cyamelids umwandelt. Die geringe Menge des Cyamelids im Vergleich zu der relativ grossen Menge von Cyanursäure, die anfangs entstanden sein musste, erklärt sich aus dem Umstande, dass das Brom aus dem Rohr nicht entweichen konnte, sondern vielmehr zersetzend auf die bereits fertig gebildete Cyanursäure einwirken musste.

Da bei keinem der drei beschriebenen Processe ein bromhältiges Product entstanden, so beruht wohl die in Kolbe's Ausführlichem Handbuch der Chemie (Band III., pag. 513) ausgesprochene Vermuthung, dass der Harnstoff mit Halogenen keine Substitutionsproducte zu bilden scheine, auf voller Richtigkeit.

Bestimmung des Siedepunktes des Ozons und der Erstarrungstemperatur des Äthylens.

Von Dr. K. Olszewski,
Professor an der k. k. Universität in Krakau.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Jänner 1887.)

Wenn ozonirter Sauerstoff einem hohen Drucke (125 Atm.) und der Temperatur des unter Atmosphärendruck verdampfenden Äthylens (— 102°,5) ausgesetzt wird, so erhält man, wie bereits Hautefeuille und Chappuis gezeigt haben, Ozon als dunkelblaue Flüssigkeit, welche sich auch nach dem Aufheben des Druckes bei der genannten Temperatur kurze Zeit flüssig erhält. Schon aus den obigen Untersuchungen konnte man schliessen, dass die Siedetemperatur des Ozons nicht bedeutend unter der Siedetemperatur des Äthylens liege, und ich glaubte das Ozon, dessen Siedetemperatur ich bestimmen wollte, durch Einleiten von ozonirtem Sauerstoff in ein, bis — 150° gekühltes Glasröhrchen unter Atmosphärendruck verflüssigen zu können. Indessen zeigten mir einige zu diesem Zwecke angestellte Versuche, dass eine Verflüssigung des Ozons durch Einleiten des mittelst des Siemens'schen Apparates ozonirten Sauerstoffs in eine durch flüssiges Äthylen bis — 151° gekühlte Glasröhre, nicht zu erzielen sei. Der Grund liegt wohl sicherlich darin, dass die wenigen Procente des Ozons, welche der ozonirte Sauerstoff enthält, durch den Sauerstoff, dessen Siedetemperatur viel niedriger liegt, an der Verflüssigung gehindert werden.

Bei den folgenden Versuchen beschloss ich desshalb, eine niedrigere Temperatur anzuwenden, nämlich die Temperatur des unter Atmosphärendruck siedenden Sauerstoffs (— 181°4). In der Sauerstoffverflüssigungsröhre meines Apparates,[1]) wurde ein engeres Glasröhrchen befestigt, in der äusseren Verflüssigungsröhre Sauerstoff unter Druck verflüssigt, hierauf von jedem Drucke entlastet, und zugleich in das innere durch den nunmehr

[1]) Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. in Krakau. Bd. XIV. S. 181. 1885.

siedenden Sauerstoff gekühlte Röhrchen ozonirter Sauerstoff eingeleitet. Das Ozon verflüssigte sich dabei mit Leichtigkeit als eine dunkelblaue Flüssigkeit, während der Sauerstoff unverflüssigt durch die obere Öffnung des Röhrchens entwich. Nach Verlauf einiger Minuten sammelte sich in dem Röhrchen ein Tröpfchen flüssigen Ozons, welcher auch dann in diesem Zustande verblieb, wenn der als Kältemittel dienende flüssige Sauerstoff vollständig verdampft war; nur musste alsdann das Einleiten des ozonirten Sauerstoffs in das Röhrchen aufgehalten werden, indem sonst das flüssige Ozon bei der erhöhten Temperatur durch den Strom des Sauerstoffs fortgerissen wurde. Nach dem Verdampfen des flüssigen Sauerstoffs, behält das flüssige Ozon noch die Temperatur des den Apparat umgebenden Äthylens (— 150°) und wiewohl diese Temperatur zur Verflüssigung des Ozons des ozonirten Sauerstoffs nicht ausreichte, reicht sie jedoch vollkommen aus, um bereits flüssiges Ozon in flüssigem Zustande zu erhalten. Will man die Menge des flüssigen Ozons vergrössern, so kann man in dem Apparate abermals Sauerstoff verflüssigen und denselben wieder als Kältemittel benützen; diese Operation kann auch zum dritten Male wiederholt werden, wenn nur die Menge des flüssigen Äthylens dazu ausreicht. Wird dabei der in der Natterer'schen Flasche aufgespeicherte Sauerstoff in dem Grade verbraucht, dass das Manometer bereits einen Druck von nur 30 Atm. anzeigt, so muss die Flasche durch eine neue, Sauerstoff unter etwa 50 Atm. enthaltende ersetzt werden. Die Menge des flüssigen Ozons ist auch bei gelungenem Verlauf des Experimentes nicht bedeutend und übersteigt in einem 2 Mm. weiten Röhrchen nicht die Höhe von 6 Mm.

Das reine Ozon verbleibt bei der Siedetemperatur des Sauerstoffs als dunkelblaue Flüssigkeit, welche in ganz dünnen Schichten durchsichtig erscheint, in etwas dickeren aber (2 Mm.) fast undurchsichtig wird. Der Versuch, dass flüssige Ozon durch Erniedrigung der Siedetemperatur des kühlenden Sauerstoffs mittelst Evacuiren zum Erstarren zu bringen. führte nicht zum erwünschten Resultate, schon aus dem Grunde, weil sich alsdann auch der Sauerstoff, beim stärkeren Evacuiren auch die Luft in der offenen Ozonröhre verflüssigte und das Ozon durch diese Flüssigkeiten verunreinigt und stark verdünnt wurde.

Behufs Bestimmung der Siedetemperatur des Ozons wurde das Röhrchen mit dem flüssigen Ozon aus dem Apparate herausgenommen und in ein anderes Gefäss gestellt, welches flüssiges durch Evacuiren bis etwa — 140° erkaltetes Äthylen enthielt. Das Ozon erhielt sich dabei lange im flüssigen Zustande und begann erst dann zu verdampfen, wenn die Temperatur des Äthylens sich nahe bis auf seine Siedetemperatur gesteigert hatte. Die Temperatur des Äthylens, die mittelst eines Schwefelkohlenstoff-Thermometers bestimmt, und im Augenblicke des beginnenden Verdampfens des Ozons abgelesen wurde, betrug — 109°, welche — 106° des Wasserstoff-Thermometers entsprechen. Der Siedepunkt des reinen Ozons liegt somit annähernd bei — 106°.

Die Versuche mit flüssigem Ozon erheischen grosse Vorsicht wegen leichter Explodirbarkeit dieses Körpers. Kommt nämlich das flüssige Ozon mit dem Äthylengase in Contact, was bei der Anstellung obiger Versuche leicht möglich ist, so explodirt dasselbe trotz der niedrigen Temperatur äusserst heftig. Bei einem Versuche explodirte ein Tropfen flüssigen Ozons im Augenblicke des beginnenden Siedens, da ich eben die Temperatur des Äthylens ablesen wollte, mit solcher Heftigkeit, dass das dreifache Glasgefäss des Apparates vollständig zertrümmert und das Glas theilweise zu feinem Staub verwandelt wurde. Wird der Contact des Ozons mit den brennbaren Gasen ausgeschlossen, so ist keine Explosion zu befürchten, denn das reine Ozon zersetzt sich weder bei seiner Siedetemperatur, noch bei der gewöhnlichen Zimmertemperatur. Ein kleines Tröpfchen flüssigen Ozons welches ich in einem Glasröhrchen zugeschmolzen habe, verwandelt sich bei der gewöhnlichen Temperatur in ein bläuliches Gas, welches durch Eintauchen des Röhrchens in flüssiges Äthylen, wieder als dunkelblaue Flüssigkeit erhalten werden kann.

Erstarrung des Äthylens.

Schon früher [1]) habe ich es versucht, das flüssige Äthylen durch Verdampfen im Vacuum zur Erstarrung zu bringen, ohne hiebei jedoch das erwünschte Resultat zu erzielen; durch Er-

1) Compt. rend. 101, 238.

niedrigung des Druckes bis 1 bis 2 Mm. Hg. wurde zwar die Temperatur des Äthylens bis — 162° herabgesetzt, dasselbe verblieb aber dabei noch flüssig und durchsichtig. Diese Versuche wiederholte ich jetzt unter Anwendung von flüssigem Sauerstoff als Kältemittel, behufs Erzielung noch niedrigerer Temperaturen. Die Zusammenstellung des Apparates war dieselbe, wie bei der Verflüssigung des Ozons. In das Glasröhrchen, welches in den unter Druck verflüssigten Sauerstoff tauchte, wurde Äthylengas eingeleitet und nach Verflüssigung einiger Tropfen desselben der flüssige Sauerstoff von dem Drucke vollkommen befreit. Das Äthylen erstarrte nun bald bei der Siedetemperatur des Sauerstoffs (— 181°4) zu einer weissen, krystallinischen, etwas durchscheinenden Masse. Jetzt wurde der Hahn, durch welchen der Sauerstoff nach Aussen entwich, geschlossen, wodurch der Druck und die Temperatur des Sauerstoffs allmählich stieg; in dem Augenblicke, in welchem das Manometer 3·4 Atm. anzeigte, fing das Äthylen an zu schmelzen. Nach meinen früheren Versuchen[1]) entspricht dem obigen Drucke eine Temperatur des flüssigen Sauerstoffs von — 169°, welche mithin als Schmelzpunkt des Äthylens zu betrachten ist.

[1]) Compt. rend. 100, 350.

Über das Absorptions-Spectrum des flüssigen Sauerstoffes und der verflüssigten Luft.

Von Dr. **K. Olszewski,**

Professor an der k. k. Universität in Krakau.

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Jänner 1887.)

Bei der Bestimmung des Siedepunktes des Ozons beobachtete ich, dass die dunkelblauen Ozontropfen, welche sich oberhalb des als Kühlungsmittel verwendeten flüssigen Sauerstoffes gebildet hatten, stets auffallend verblassten und ihre blaue Farbe theilweise einzubüssen schienen, sobald sie in die tieferen, von flüssigem Sauerstoff umgebenen Theile des Verflüssigungsröhrchens gelangten. In der Voraussetzung, dass diese Erscheinung durch eine Absorption der blauen Strahlen im flüssigen Sauerstoff verursacht sein dürfte, versuchte ich es, dieselbe mittelst des Spectroskopes zu prüfen und erhielt dabei folgende Resultate:

Ein gegen das Fenster gerichtetes Browning'sches Taschenspectroskop ergab zwar keine deutliche Absorption im blauen Felde des Spectrums, es erschienen aber zwei auffallend starke dunkle Linien in Orange und Gelb. Ehe das Licht in das Spectroskop gelangte, ging es zwar durch die zwölf Glaswände meines Apparates, sowie durch eine Schichte flüssigen Äthylens, welche viel stärker war als die Sauerstoffschichte, welche das Röhrchen mit dem verflüssigten Ozon umgab; es konnten die dunklen Linien jedoch weder durch das Glas, noch durch das flüssige Äthylen veranlasst sein, da sie stets verschwanden, sobald die letzten Tropfen des flüssigen Sauerstoffes sich verflüchtigt hatten.

Indem ich dieses Experiment öfters wiederholte, fand ich, dass jene dunklen Linien bei der Verflüchtigung des flüssigen Sauerstoffes denn doch nicht spurlos verschwanden, und ich überzeugte mich alsbald, dass sie sich in dem Sonnenspectrum auch dann, wenn das Licht nicht durch meinen Apparat ging, freilich

in einem viel schwächeren Grade, bemerkbar machten, dass mithin die durch den flüssigen Sauerstoff veranlassten Absorptionslinien auch in dem gewöhnlichen Sonnenspectrum vorhanden seien.

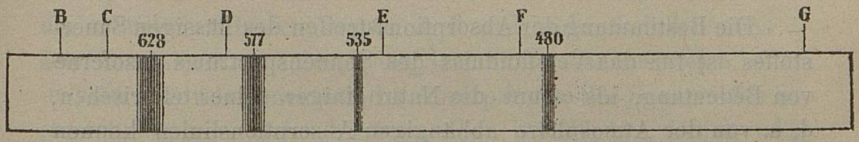
Meine ersten Versuche hatte ich in den Mittagstunden angestellt und die Linien nach Verflüchtigung des Sauerstoffes ganz schwach gefunden; sobald ich aber den Versuch in die Abendstunden verlegte, erschienen sie bei Sonnenuntergang und bei Betrachtung des Abendhimmels sehr deutlich, wurden aber fast ganz schwarz, wenn das Licht durch den flüssigen Sauerstoff ging. Es waren zweifellos dieselben Linien, welche das Sonnenspectrum selbst enthielt.

Wurden die Absorptionen des flüssigen Sauerstoffes mittelst eines Vierordt'schen Spectroskops untersucht, so erweiterten sie sich in Folge der grösseren Dimensionen des Spectrums und bildeten Absorptionsstreifen, ganz analog den entsprechenden tellurischen Absorptionen des Sonnenspectrums. Auch bei Anwendung von elektrischem Bogenlicht, sowie bei der Benützung des Drummond'schen Kalklichtes beobachtete ich stets deutlich die beiden Absorptionen in Orange und Gelb. Die Dicke der flüssigen Sauerstoffschichte betrug bei den erwähnten Experimenten nicht mehr wie 7 Mm.; denn obgleich die Sauerstoffröhre einen inneren Durchmesser vom 12 Mm. hatte, wurden die inneren 5 Mm. von dem zur Verflüssigung des Ozons dienenden Röhrchen eingenommen. Bei den folgenden Versuchen wurde nun dieses Röhrchen weggelassen, wodurch einerseits eine grössere Dicke der Sauerstoffschichte (12 Mm.), anderseits eine grössere Durchsichtigkeit des Apparates erzielt wurde. Auch diese Versuche wurden übrigens, ebenso wie die früheren, bei atmosphärischem Druck, mithin bei der Siedetemperatur des Sauerstoffes, welche ich bereits früher gleich —181°4 gefunden habe, angestellt. Drummond'sches Licht ergab nunmehr im Vierordt'schen Spectralapparate ausser jenen zwei Absorptionsstreifen in Orange und Gelb, welche ich bereits bei den früheren Experimenten beobachtet hatte und welche jetzt auffallend stark auftraten, noch zwei andere Absorptionen, nämlich eine sehr schwache im grünen und eine zweite etwas stärkere im blauen Felde, welche jedoch bedeutend schwächer war, wie die beiden Hauptstreifen in Gelb und Orange.

Die Lage der Absorptionsstreifen des flüssigen Sauerstoffes bestimmte ich in Ermangelung eines genaueren Apparates mit dem Vierordt'schen Spectroskope und erhielt folgende, auf Wellenlängen reducirte Werthe:

In Orange..... 634 — 622
„ Gelb..... 581 — 573
„ Grün 535
„ Blau..... 481 — 478

Das beigeschlossene Spectrum gibt ein Bild des Absorptionsspectrums des flüssigen Sauerstoffes bei 12 Mm. Durchmesser der Flüssigkeit und einer Temperatur von —181°4.



Absorptions-Spectrum des flüssigen Sauerstoffes.

Die Zahlen 628, 577, 535 und 480 μ bezeichnen die den Mitten der Absorptionsstreifen entsprechende Wellenlänge; der Streifen 628 ist durch seine Breite, der Streifen 577 durch seine Dunkelheit ausgezeichnet; die ungleich schwächeren Streifen 535 und 480 scheinen in dem Sonnenspectrum nicht vorhanden zu sein.

Nachdem ich auf die angegebene Weise die Absorptionseigenschaften des flüssigen Sauerstoffes festgestellt hatte, glaubte ich auch den zweiten Hauptbestandtheil der atmosphärischen Luft auf jene Eigenschaften prüfen zu müssen. Bei den zu diesem Zwecke angestellten Versuchen verwendete ich jedoch nicht reinen Stickstoff, sondern von Wasserdämpfen und Kohlensäure vollständig befreite Luft. Das Spectrum der flüssigen Luft untersuchte ich mit dem gleichen Apparate und unter denselben Bedingungen, wie früherhin das Sauerstoffspectrum, nämlich bei dem gewöhnlichen atmosphärischen Drucke und der Siedetemperatur der Luft (etwa —191°); der Durchmesser der beobachteten Flüssigkeit betrug auch jetzt 12 Mm.; Drummond'sches Kalklicht bildete die Lichtquelle.

Ich hatte in dem Absorptionsspectrum der flüssigen Luft neue Absorptionslinien erwartet, fand aber meine Hoffnungen getäuscht; selbst die den Wellenlängen 628 und 577 μ entsprechenden Absorptionsstreifen erschienen anfangs sehr schwach, nahmen zwar in dem Masse, als in Folge des beständigen Siedens die Flüssigkeit sauerstoffreicher wurde, an Stärke zu, erreichten jedoch bei Weitem nicht die Intensität der Absorptionen des reinen Sauerstoffes. Ausser diesen für den Sauerstoff charakteristischen Streifen waren aber in dem Luftspectrum keine anderen Absorptionsstreifen zu finden.

Die Bestimmung der Absorptionsstreifen des flüssigen Sauerstoffes ist für das Verständniss des Sonnenspectrums insoferne von Bedeutung, als es uns die Natur einiger seiner tellurischen, d. h. von der Atmosphäre abhängigen Absorptionslinien kennen lehrt. Janssen's und Secchi's Untersuchungen haben dargethan, dass die meisten dieser Linien der Absorptionskraft des in der atmosphärischen Luft enthaltenen Wasserdampfes ihre Entstehung verdanken. Nach Angström sind es aber die Bänder *A*, *B*, α und δ, welche wegen ihrer Beständigkeit und wegen ihrer geringen Abhängigkeit von der Temperatur, durch den Einfluss des Wasserdampfes sich nicht erklären lassen. Die geringe Absorptionsfähigkeit der in der Luft enthaltenen farblosen Gase, beziehungsweise die Schwierigkeit der Beobachtung einer entsprechend mächtigen Schichte dieser Körper stand bisher der Zurückführung dieser Bänder auf den Einfluss eines bestimmten Bestandtheiles der Luft störend entgegen. Aus meinen Versuchen erhellt aber, dass der flüssige Sauerstoff ungeachtet seiner Farblosigkeit selbst in sehr dünnen Schichten eine überaus bedeutende Absorptionskraft besitze, dass seine beiden stärksten Absorptionsstreifen 628 und 577 μ mit den entsprechenden tellurischen Absorptionen des Sonnenspectrums genau übereinstimmen und zweien der von Angström angeführten Streifen, nämlich α und δ entsprechen. Die vollständige Übereinstimmung der tellurischen Absorptionsstreifen α und δ mit den Absorptionsstreifen des flüssigen Sauerstoffes lässt aber den Schluss nicht als zu gewagt erscheinen, dass es auch in der Atmosphäre der

Sauerstoff sei, welcher jene Absorptionsstreifen verursache. Bei der relativen Schwäche der beiden anderen Streifen im grünen und blauen Theile des Sauerstoffspectrums ist es kaum zu verwundern, dass sich dieselben im Sonnenspectrum nicht nachweisen lassen.

Anmerkung. Erst nach Abschluss der vorliegenden Abhandlung hatte ich Gelegenheit, die neuesten Arbeiten Janssen's [1] und Egoroff's [2] über das Absorptionsspectrum des Sauerstoffes kennen zu lernen.

Egoroff erhielt bei Anwendung einer 60 Meter langen, Sauerstoff unter 6 Atm. Druck enthaltenden Röhre des Absorptionsspectrums des Sauerstoffes und schloss aus demselben, dass die tellurischen Liniengruppen *A*, *B* und wahrscheinlich auch α des Sonnenspectrums durch den Sauerstoff veranlasst seien.

Janssen beobachtete die Absorptionen des Sauerstoffes in einer Röhre von gleicher Länge, aber bei 27 Atm. Druck und fand ausser den von Egoroff nachgewiesenen Absorptionen auch solche jenseits des Roth, dann zwischen *A* und *B*, *B* und *C*; ferner drei dunkle Banden; eine im Roth, nahe bei α, eine im Gelbgrün nahe bei *D* und eine im Blau. Das Sonnenspectrum enthält nach Janssen wohl die Liniengruppen *A*, *B* und α, nicht aber die anderen von ihm gefundenen Absorptionen.

Ob im Absorptionsspectrum des flüssigen Sauerstoffes auch die Gruppen *A* und *B*, welche nach Egoroff dem Spectrum des gasförmigen Sauerstoffes eigen sind, vorkommen, kann ich weder behaupten, noch verneinen, da genaue Beobachtungen der Absorptionen des flüssigen Sauerstoffes in diesem Randtheile des Spectrums bei der dermaligen Zusammenstellung meines Apparates noch nicht mit genügender Schärfe ausgeführt werden konnten.

---

[1] Compt. rend. 101, 649; 102, 1352.

[2] Ebenda 101, 1143.

Zur Chemie des Ecgonins.

Von Dr. **W. Gintl** und **L. Storch.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen technischen Hochschule zu Prag.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1887.)

Im vorletzten Hefte der „Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft" theilt C. E. Merck[1] die Resultate einiger Versuche mit Ecgonin mit. Dies veranlasst uns zur Mittheilung der bisherigen Ergebnisse einer Untersuchung, welche wir bereits vor längerer Zeit, allerdings mit relativ kleinen Mengen von Cocaïn und Benzoylecgonin, behufs Ermittlung der Natur des Spaltungsproductes des Cocaïns begonnen haben, die wir aber mit Rücksicht auf den hohen Preis, den dieses Präparat inzwischen erreicht hatte, zeitweilig ruhen lassen mussten, um sie vor Kurzem wieder aufzunehmen. Indem wir uns vorbehalten, über diese Arbeiten seinerzeit ausführlicher zu berichten, beschränken wir uns vorerst darauf, das mitzutheilen, was zu einer Richtigstellung, beziehungsweise Erweiterung der bisherigen Angaben über das Ecgonin zu dienen geeignet ist.

Die Einwirkung von Methyljodid auf Ecgonin ist schon von Lossen[2] studirt worden. Er erhitzte Jodmethyl mit Ecgonin 12 Stunden lang auf 100° und sprach das erhaltene Product als jodwasserstoffsaures Ecgonin an, da es bei der Behandlung mit Silberoxyd Ecgonin lieferte. Da sich diese Beobachtung aber auch ohne weiters durch die Annahme einer unbeständigen Ammoniumbase erklären lässt, wie solche auch beim

---

[1] Ber. d. D. chem. Ges. 19, 3002.

[2] Annalen d. Chem. 133, 367.

Narcotin und neuerdings beim Methyloxypyridin[1] dargestellt worden sind, so schien es uns interessant, den Versuch zu wiederholen.

Ecgonin wurde mit dem fünffachen Gewichte Jodmethyl und Methylalkohol 13 Stunden bei 100° erhitzt und das Reactionsproduct darauf mit Silberchlorid und molecularem Silber gelinde erwärmt. Die farblose Flüssigkeit lieferte eine schwach gelblich gefärbte Salzmasse, die in das Platindoppelsalz verwandelt wurde. Dieses ist leicht löslich und fällt selbst aus der concentrirten Lösung nicht aus; erst ein Zusatz von Alkohol und Äther fällt es. Der Niederschlag wurde aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt. Er verlor, nach dem Trocknen im Vacuum, bei 105 bis 110° nichts an seinem Gewichte und enthielt 24·14% Pt. Dem Ecgoninplatindoppelsalz entspricht der Gehalt von 25·00%, dem Platinsalze des Chlormethyladditionsproductes, $(C_9H_{15}NO_3 \cdot CH_3Cl)_2 Pt Cl_4$, dagegen 24·13% Pt. Es hat daher die Addition von einem Molecül CH_3J thatsächlich stattgefunden.

Um zu erforschen, ob an dem Stickstoffatom eine abspaltbare Alkylgruppe gelagert ist, wurde das Ecgonin mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure (von 35% HCl) erhitzt. Nach 13stündigem Erhitzen auf 180 bis 200° war noch keine Abspaltung eingetreten, wesshalb nochmals 11 Stunden auf 240 bis 260° erhitzt wurde. Beim Öffnen des Rohres war schwacher Druck vorhanden, der Inhalt war braun gefärbt und hatte einen, an die Kohlenwasserstoffe des Petroleumäthers erinnernden Geruch. Bei der Destillation der wässerigen Lösung gingen auch einige Öltröpfchen von demselben Geruche über, doch war deren Menge zu gering, als dass sie hätten einer weitern Untersuchung unterzogen werden können.

Der Destillationsrückstand wurde verdampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Rückstand des alkoholischen Auszugs in gleicher Weise so lange behandelt, als bei der Wiederaufnahme in Alkohol noch ein Rückstand blieb. Als die alkoholische Lösung dann mit dem gleichen Volumen Äther versetzt wurde, schieden sich nach längerem Stehen strahlig angeordnete

---

[1] Lieben u. Haitinger. Monatsh. f. Chem. 6. 314. Vergl. auch: Hantsch. Ber. d. D. chem. Ges. 17, 1031.

Krystalle ab, welche das Chlorhydrat einer öligen Base darstellen, während in die ätheralkoholische Lösung das Chlorhydrat eines primären Amins ging, dessen Existenz, mit Rücksicht auf die geringe Menge desselben, nur mit Hilfe der Carbylaminreaction nachgewiesen werden konnte.

Mit der näheren Untersuchung der Producte sind wir noch beschäftigt, glauben jedoch nach unseren bisherigen Resultaten es als höchst wahrscheinlich bezeichnen zu dürfen, dass an dem Stickstoffatome eine einwerthige Alkylgruppe angelagert ist. Was wir schon jetzt bestimmt aussprechen können ist, dass die gewonnenen Resultate im Widerspruche mit den von C. E. Merck gemachten Angaben stehen, wonach Jodmethyl und Jodwasserstoffsäure auf Ecgonin nicht einwirken. Die von diesem Chemiker beobachtete Bildung von Methylamin bei der Destillation des Ecgonins mit Barythydrat dürfte es möglich erscheinen lassen, dass das von uns als Spaltungsproduct erhaltene primäre Amin Methylamin war. Versuche im grösseren Massstabe werden uns darüber Klarheit geben.

Es sei noch eines weiteren Versuches erwähnt, nämlich der Destillation des Ecgoninchlorhydrats mit Zinkstaub.

Skraup[1] bemerkt in seiner Arbeit „über das Benzoylecgonin", dass Ecgoninchlorhydrat mit Zinkstaub destillirt ein nicht basisches, ätherlösliches Öl und in kleiner Menge eine Base liefert, deren Platinsalz schwer löslich ist. Wir erhitzten Ecgoninchlorhydrat mit der 15fachen Menge Zinkstaub im Wasserstoffstrome bei eben wahrnehmbarer Rothglut unter Vorlage zweier *U*-Röhren, von denen die erste gekühlt und leer, die zweite mit verdünnter Salzsäure gefüllt war. Nach der Operation enthielt die erste einige wenige Tröpfchen einer gelbbraunen Flüssigkeit, welche einen schwachen, an Chinolin erinnernden Geruch besass, leichter als Wasser, in Äther leicht löslich war und keine basischen Eigenschaften zeigte, trotzdem aber stickstoffhaltig zu sein scheint. Die Salzsäure der zweiten *U*-Röhre gab eine schwach gelblich gefärbte Salzmasse, deren Gewicht etwa 5% von Ecgoninchlorhydrat betrug. Auf Zusatz von Platinchlorid fiel

[1] Monatsh. f. Chem. 6, 556.

sofort ein feinkrystallinischer, gelber Niederschlag, der unter dem Mikroskope betrachtet, aus schön ausgebildeten Oktaëdern bestand und nach der ausgeführten Platinbestimmung (43·64% Pt) nichts anderes als Platinsalmiak war.

Wir hoffen demnächst in der Lage zu sein, Weiteres über die Ergebnisse unserer bezüglichen Arbeiten, die wir nunmehr mit grössern Mengen des inzwischen wieder leichter beschaffbaren Cocaïns fortsetzen, mittheilen zu können.

Über die Natur der Zuckerarten der Sojabohne.

Von **Th. Morawski** und **J. Stingl.**

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1887.)

Bei unserer Untersuchung der Sojabohne (d. Ber. Bd. XCIII, Abth. II, Maiheft) fanden wir, dass, entgegen den Angaben anderer Autoren, die Sojabohne gegen 12% Zucker enthält. Wir haben dort zur Charakterisirung des Zuckers der Sojabohne einige allgemeine Reactionen angegeben und behielten uns vor, die Natur des Zuckers der Sojabohne genauer zu studiren. Wir haben nun diese Versuche fortgesetzt und gelangten zu folgenden verzeichnenswerthen Resultaten.

Was vor Allem die Reinigung eventuell Trennung der in der Sojabohne vorhandenen Kohlehydrate betrifft, so wurde nach verschiedenen anderen Versuchen schliesslich der Weg eingeschlagen mit Barythydrat zu fällen und mit Kohlensäure zu saturiren, welche Operationen zweimal wiederholt wurden. Beim Eindampfen entstand dann ein schwach gelb gefärbter Syrup, der mit 90grädigem Alkohol aufgenommen wurde.

Zu dieser alkoholischen Lösung wurde partienweise Äther zugesetzt. Die Flüssigkeit trübte sich und schied über Nacht eine syrupöse Schichte aus; nachdem diese von der alkoholisch-ätherischen Flüssigkeit getrennt war, wurde neuerdings Äther zugesetzt und wieder eine syrupartige Ausscheidung erhalten. Diese Operation wurde noch dreimal wiederholt, bis sich endlich durch weiteren Ätherzusatz nichts mehr ausschied. Nun wurde aus dieser ätherhältigen Flüssigkeit der Äther und Alkohol abdestillirt und so wieder ein Syrup erhalten, der wie alle früheren, durch Äther abgeschiedenen Syrupe in einer Glasschale zum Krystallisiren hingestellt wurde. In den ersten drei Fällungsfractionen war selbst nach vier Monaten von einer Krystallbildung nichts zu sehen, hingegen zeigten sich sehr gut aus-

gebildete Krystalle in den letzten zwei Partien, die durch Äther ausgeschieden waren, und insbesondere im Rückstande, welcher nach dem Abdestilliren des Ätheralkoholes blieb. Der Syrup floss leicht von den Krystallen ab und konnten diese durch Umkrystallisiren aus heissem 95grädigem Alkohol, worin sie schwer löslich waren, ganz farblos erhalten werden. Dieser krystallisirte Zucker wurde durch eingehende Versuche als Rohrzucker erkannt, wie durch die später anzuführenden Untersuchungsresultate gezeigt werden soll.

Bezüglich des nicht krystallisirenden Theiles, der nach monatelangem Stehen an der Luft amorph zu erstarren begann, konnten keine bestimmten Resultate erhalten werden. Die von Levallois beobachtete Thatsache, der Bildung von Schleimsäure bei Behandlung des in der Sojabohne erhaltenen Zuckergemenges mit Salpetersäure, berücksichtigend, fanden wir, dass der in dem syrupösen Antheile enthaltene Zucker diese charakteristische Reaction gibt. Über diesen nicht krystallisirenden Zucker der Sojabohne wollen wir noch bemerken, dass derselbe ein höheres Polarisationsvermögen besitzt als der Rohrzucker, welches aber durch Inversion sehr verringert wird. Ausserdem ist der amorphe Zucker viel schwerer zu invertiren als der Rohrzucker. Wenn man nach Clerget's Methode invertirt, erhält man stets viel weniger Dextrose oder Invertzucker, als der in der nicht invertirten Lösung enthaltenen Zuckermenge entspricht. Invertirt man mit verdünnter Schwefelsäure durch dreistündiges Erhitzen im Wasserbade, so ist die Reduction der Fehling'schen Flüssigkeit eine stärkere, gibt aber noch immer zu kleine Werthe, um auf eine vollständige Umwandlung des Zuckers in Dextrose und Laevulose schliessen zu können.

Auf den obenerwähnten krystallisirten Zucker zurückkommend, zeigen nachstehende Versuche, dass derselbe Rohrzucker (Saccharose) sei. Durch Trocknen bei 110° erlitten die lufttrockenen Krystalle keinerlei Veränderung. Die Lösung dieses Zuckers in Wasser gibt mit Fehling'scher Lösung nur Spuren einer Reduction, hingegen sehr starke Reduction nach der Inversion mit Salzsäure nach Clerget's Verfahren. Eine Lösung dieses Zuckers wurde polarisirt und zeigte im Apparate von Soleil-Scheibler eine Rechtsdrehung von 15°. Diese Lösung

wurde invertirt und durch Reduction mit Fehling'scher Lösung bestimmt, dass 100 CC. dieser Flüssigkeit 3·934 Grm. Zucker enthalten. Aus obiger Rechtsdrehung geht ein Zuckergehalt von 3·907 Grm. in 100 CC. hervor. Nimmt man die durch Inversion gefundene Zuckermenge als die richtige an und rechnet daraus das specifische Drehungsvermögen, so gelangt man zur Zahl 66·2, die also auch ganz gut mit dem specifischen Drehungsvermögen des Rohrzuckers stimmt.

Nach der Inversion sollte die auf das ursprüngliche Volumen bezogene Linksdrehung 6·6° betragen und wurden 5·5° gefunden.

Es ist somit die Anwesenheit reichlicher Mengen von Rohrzucker in der Sojabohne durch diese Untersuchungen zweifellos festgestellt.

Über das Fett der Sojabohne.

Von **Th. Morawski und J. Stingl.**

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1887.)

Anlässlich unserer Untersuchungen über die Sojabohne hatten wir auch Gelegenheit, reichliche Mengen des in dieser Frucht enthaltenen Öles zu sammeln und benützten wir nun dasselbe, um durch damit angestellte Versuche seine Natur gründlicher aufzuklären als dies bis dahin geschehen war. Berücksichtigt man, dass die Sojabohne durchschnittlich 18% dieses Fettes enthält, so erscheint dasselbe entschieden eines näheren Studiums werth und erschien es insbesondere wichtig festzustellen, welcher Gruppe von Ölen das Sojafett anzuschliessen sei, mit welchen Pflanzenfetten es die grösste Ähnlichkeit besitze.

In ihrer Abhandlung (Monatsheft für Chemie, 1883, p. 349) theilen Meissl und Böcker bereits einige Daten über dieses Fett mit (pag. 365), welche Herr C. Veutin über ihre Veranlassung ermittelt hatte. Die dort befindlichen Angaben trachteten wir nun zu erweitern.

Vor Allem wurde das Öl durch längeres Stehen geklärt und nun, da es durch Extraction mit Äther gewonnen, ätherhältig war, im Wasserbade erhitzt und anhaltend Dampf durchgeleitet, bis von Ätherdämpfen nichts mehr wahrzunehmen war; hiebei schieden sich reichlich Flocken ab und wurde deshalb das Öl wieder längere Zeit sich selbst überlassen, um sich zu klären.

So gereinigt zeigte das Öl eine intensiv röthlichgelbe Farbe, schwachen, wenig charakteristischen Geruch und diente zur Durchführung nachstehend verzeichneter Bestimmungen.

Unter den von Veutin ermittelten Daten fiel uns besonders die niedrige Dichte auf, welche mit 0·8900 bei 15° C. angegeben wird, also viel niedriger als jene aller anderen Pflanzenöle. Wir ermittelten daher zuerst die Dichte des Öles und fanden sie in

zwei Versuchen zu 0·9272 und 0·9268, also im Mittel beider Bestimmungen **0·9270**. Die Dichte ist daher, wie wohl vorauszusehen war, wesentlich höher als in der citirten Abhandlung angegeben wird; vielleicht war bei jenen Versuchen der Äther nicht vollständig vertrieben und fiel aus diesem Grunde das Resultat zu niedrig aus. Zur weiteren Charakterisirung des Sojaöles finden wir nun in der erwähnten Abhandlung eine Tabelle, verschiedene Reactionen enthaltend, wie sie von Crace Calvert zur Untersuchung der Öle vorgeschlagen wurden. Bekanntlich sind diese Reactionen höchst unzuverlässig, von dem Verfahren, nach welchem die Öle gereinigt wurden, von deren Alter und anderen Umständen abhängig. Wir stellten uns daher die Aufgabe, für die Erkennbarkeit des Sojaöles anderweitige Daten zu sammeln, insbesondere die sogenannten quantitativen Untersuchungsmethoden auf das Sojaöl anzuwenden, umsomehr als die Tabelle der Reactionen nach Calvert gar keine charakteristischen Erscheinungen enthält.

Der Verseifungswerth des Sojaöles wurde von Veutin mit 191·8 angegeben; unsere Versuche ergaben sehr naheliegende Werthe, nämlich 193·1 und 192·7 Mgr. KOH per 1 Gram Fett, sonach ergibt sich im Mittel 192·9 als Verseifungswerth. Ausserdem wurde der Verseifungswerth der freien Fettsäuren (nach Valenta) aufgesucht und mit 194·8 gefunden.

Die Jodzahl des Sojaöles (nach Hübl) wurde im Mittel zweier Bestimmungen mit 122·2 gefunden. Die Jodzahl der freien Fettsäuren dieses Öles beträgt 115·2.

Die Ermittlung der unverseifbaren Bestandtheile ergab einen Gehalt von 0·22%. An freien Fettsäuren wurde, als Ölsäure berechnet, ein Gehalt von 2·28% gefunden.

Bei der Mischung mit concentrirter Schwefelsäure (nach Maumené) trat eine Temperaturerhöhung um 61° C. ein.

Der Schmelzpunkt der freien Fettsäuren liegt bei 28° C., der Erstarrungspunkt bei 25°.

Die Menge der Fettsäuren (nach Hehner), welche 100 Theile des Sojafettes liefern, fanden wir mit 95·45%, Veutin mit 94·5%.

Lässt man das Öl in dünner Schichte in einer flachen Schale längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so beobachtet

man die Bildung dünner Häutchen, aus deren Entstehen man schliessen kann, dass das Sojaöl zu den halbtrocknenden Ölen gehört. Darauf deuten aber auch andere hier von uns angeführte Daten hin, wie die hohe Jodzahl, die beträchtliche Erwärmung mit Schwefelsäure und die grosse Dichte. Vergleicht man nach diesen besonders charakteristischen Daten das Sojaöl mit anderen gut untersuchten Ölen, so zeigt sich, dass das Sojaöl seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften nach an die Grenze der trocknenden und nicht trocknenden Öle zu stellen sei, etwa nach der Hübl'schen Tabelle zu den halbtrocknenden Ölen, zwischen das Kürbiskernöl und das Sesamöl. Das Sojaöl hat mit dem Kürbiskernöl in seinem Verhalten die grösste Ähnlichkeit.

Über das Verhalten der drei isomeren Nitrobenzaldehyde im Thierkörper.

Von N. Sieber und A. Smirnow.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Februar 1887.)

Seit den bekannten Untersuchungen von Wöhler und Frerichs[1] wissen wir, dass Benzaldehyd im Thierkörper zu Benzoësäure oxydirt und als Hippursäure ausgeschieden wird. Bertagnini[2] zeigte ferner, dass Nitrobenzoësäure, dem Organismus einverleibt, als Nitrohippursäure ausgeschieden wird. Die gleiche Nitrohippursäure erhielt er auch durch Einwirkung eines Gemenges von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure auf Hippursäure. Aus diesem Umstande, sowie aus der Beschreibung der Eigenschaften seiner Nitrohippursäure geht hervor, dass die von ihm erhaltene Säure Metanitrohippursäure war.

Andererseits fand M. Jaffé[3] bei seinen Untersuchungen über das Verhalten des Para- und des Orthonitrotoluols im thierischen Organismus, dass das Erstere zu Paranitrobenzoësäure oxydirt und als paranitrohippursaurer Harnstoff $= C_9H_8N_2O_5CON_2H_4$ ausgeschieden wird. Ganz anders ist das Verhalten des Orthonitrotoluols. Von dieser Verbindung werden nur etwa 10% zu Orthonitrobenzoësäure oxydirt, welche als solche den Organismus verlässt. Eine Orthonitrohippursäure hat Jaffé niemals auffinden können, weder in dem Ätherextract, noch in dem Rückstande des Harns. Die Hauptmenge des eingegebenen Orthonitrotoluols aber, wird im Organismus zu Orthonitrobenzylalkohol $C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ CH_2.OH \end{cases}$ oxydirt, welcher sich mit Glykuronsäure paart. Dieser Glykuronsäurepaarling von der

[1] Ann. Chem. Pharm. Bd. 65, S. 337.

[2] Compt. rend. T. 31, pag. 490.

[3] Berl. chem. Ber. 7, S. 1673 u. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 2, S. 47.

Zusammensetzung $C_{13}H_{15}NO_9=C_7H_7NO_3+C_6H_{10}O_7—H_2O$, von Jaffé Uronitrotoluolsäure genannt, vereinigt sich mit einem Molekül Harnstoff zu einer salzartigen Verbindung von der Zusammensetzung: $C_{14}H_{19}N_3O_{10}+2^1/_2H_2O$, so dass die Hauptmenge des eingegebenen Orthonitrotoluols in dieser Form mit dem Harne ausgeschieden wird.

Bei so differentem Verhalten isomerer Verbindungen im Organismus ist es gewiss von Interesse, wenn weitere hierauf bezügliche Thatsachen gesammelt werden. Da die drei Nitrobenzaldehyde jetzt in reinem Zustande fabrikmässig dargestellt werden, so haben wir mit diesen drei Substanzen Fütterungsversuche an Hunden angestellt und werden in Folgendem die erhaltenen Resultate beschreiben. Die Nitrobenzaldehyde wurden von der badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen bezogen und zeigten nach dem Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt, so dass die verfütterten Substanzen chemisch rein waren. Der Versuchshund von 22 Kil. Körpergewicht, vertrug tägliche Dosen von 2 Grm., die ihm in Fleisch eingewickelt in den Rachen gestossen wurden, ganz gut. Dosen von 3—5 Grm. pro die mehrere Tage hintereinander verursachten Erbrechen und Durchfälle, in Folge örtlicher Reizung der Magen- und Darmschleimhaut. Der Geschmack aller drei Aldehyde ist brennend, anfangs süsslich, später bitter. Am wenigsten reizend ist der Paranitrobenzaldehyd, schon intensiver ist der Geschmack der Metaverbindung. Ein Krystall des Orthonitrobenzaldehyds aber auf die Zunge gebracht, bewirkt ein derartiges Brennen, das dem des Cayennepfeffers gleich kommt. Der Hund erhielt daher etwa acht Tage lang täglich 2—3 Grm. von dem betreffenden Nitrobenzaldehyd. Hierauf folgte eine Ruhepause von acht Tagen und dann von neuem Fütterung mit Nitroaldehyd. Der Hund, der täglich $^1/_2$ Kil. Pferdefleisch und 1 Kil. Brot erhielt, verlor zwar etwas dabei den Appetit und magerte colossal ab. Nach Beendigung der Fütterungsversuche, die mit Unterbrechungen etwa zwei Monate dauerten, erholte sich aber das Thier in kurzer Zeit vollständig.

Paranitrobenzaldehyd.

Von diesem Aldehyd erhielt der Hund drei Grm. täglich fünf Tage lang. Der während der Zeit gesammelte Harn wurde

auf dem Wasserbade concentrirt, von den sich dabei abscheidenden Phosphaten und geringen Mengen brauner Substanzen filtrirt, dann bis zum Syrup verdunstet und nach dem Erkalten mit Alkohol versetzt. Die von den abgeschiedenen Salzen abfiltrirte alkoholische Lösung wurde wiederum auf dem Wasserbade verdunstet und nach dem Erkalten mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Nach kurzem Stehen bildeten sich in der Flüssigkeit reichliche Mengen von Krystallen, die, wie die spätere Analyse zeigte, paranitrohippursaurer Harnstoff waren. Das Filtrat von den Krystallen gab an Äther noch etwas von der gleichen Substanz ab. Paranitrobenzoësäure oder Paranitrohippursäure wurden dabei nicht erhalten.

Der ausgefällte paranitrohippursaure Harnstoff wurde auf der Wasserstrahlpumpe abfiltrirt, dann aus heissem Wasser umkrystallisirt, und auf diese Weise von der mitgefällten, sehr schwer löslichen Kynurensäure getrennt. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle wurden schliesslich farblose Krystalle erhalten vom Schmelzpunkt 179—180%, die über SO_4H_2 getrocknet, bei der Elementaranalyse folgende Zahlen gaben: 0·2386 Grm. Substanz gaben 0·3688 Grm. CO_2 und 0·0987 Grm. H_2O =42·15% und 4·59% H. 0·2726 Grm. Substanz gaben 49·6 Ctm. Ngas bei 13·8° und 697 Mm. Bst. oder 19·6% N.

Die Formel des paranitrohippursauren Harnstoffs $=C_9H_8N_2O_5CON_2H_4$ verlangt 42·25% C 4·22% H und 19·71% N. Die Zusammensetzung, der Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften unseres Präparates stimmen vollständig mit den von Jaffé beschriebenen Eigenschaften des paranitrohippursauren Harnstoffs überein. Nach Verfütterung von 15 Grm. des Paranitroaldehyds erhielten wir 12 Grm. des einmal umkrystallisirten Productes, so dass mit Berücksichtigung der Verluste die Umwandlung als eine quantitative angesehen werden kann. Auch findet nach Verfütterung des Aldehyds keine Vermehrung der gepaarten Schwefelsäuren im Harne statt. So ergab der Harn des Hundes nach der Eingabe von 3 Grm. des Aldehyds in 50 CC. 0·264 Grm. $SO_4Ba=0·0906$ Grm. SO_3 der Salze und 0·0024 Grm. $SO_4Ba=0·0082$ Grm. Ätherschwefelsäure. Das Verhältniss der beiden Schwefelsäuren ist also wie 11:1. Das

Verhältniss der beiden Schwefelsäuren bei gewöhnlicher Ernährung des Hundes wurde zu gleicher Zeit öfters bestimmt und schwankte zwischen 6 : 1 bis 52 : 1.

Metanitrobenzaldehyd.

Von diesem Körper erhielt der Hund 2 Grm. pro die 6 Tage lang, welche Menge er ohne Erbrechen und Durchfälle ertrug. Der Harn wurde genau wie im vorhergehenden Falle verarbeitet. Nach Zusatz von Salzsäure zu dem erhalten Harnsyrup erstarrte auch dieser auf 0 abgekühlt zu einem Krystallbrei aus rhombischen Säulen bestehend. Die Krystalle wurden auf der Pumpe von der Mutterlauge abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Dieses Rohproduct wurde auf Fliesspapier getrocknet, sodann wiederholt aus heissem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Die anfangs braunen Krystalle wurden jetzt ganz farblos und schmolzen im Capillarröhrchen bei 165—167%. Trocken erhitzt verpufften sie. Da die Krystalle auf ganz gleiche Weise, wie der paranitrohippursaure Harnstoff erhalten wurden, so glaubten wir, dass auch hier eine entsprechende Harnstoffverbindung der Metareihe vorliegt. Die Elementaranalyse belehrte uns aber, dass dem nicht so ist, sondern dass das nach Fütterung mit Metanitrobenzaldehyd erhaltene Product reine Metanitrohippursäure war.

0·2459 der über SO_4H_2 getrockneten Substanz gaben 0·4321 Grm. CO_2 und 0·0858 Grm. H_2O oder 47·92% C und 3·87% H.

0·2376 Grm. der Substanz gaben im Zulkowskischen Apparate über 25% Kalilauge 27·3 Ctm. Ngas, bei 18·5° T und 710 Mm. Bst. oder 12·38% N.

Die Nitrohippursäure $=C_6H_4 \cdot \begin{matrix} NO_2 \\ CO.NH.CH_2.CO_2H \end{matrix}$ hat folgende procentische Zusammensetzung:

	Theorie	Versuch
C_9	48·21%	47·92%
H_8	3·57 „	3·87 „
N_2	12·50 „	12·38 „
O_5	35·72 „	—

Andere Producte wurden aus dem Harne nicht erhalten. Der Ätherextract der von den Krystallen filtrirten Mutterlauge

hinterliess nach dem Verdunsten geringe Mengen der Metanitrohippursäure. Auch die gepaarten Schwefelsäuren werden nach Eingabe dieser Verbindung nicht vermehrt. So enthielten 100 Ctm. Harn nach 2 Grm. des Aldehyds 1·212 Grm. SO_4Ba = 0·4161 Grm. SO_3 der Salze und 0·056 Grm. SO_4Ba = 0·0192 Grm. SO_3 gepaart, oder im Verhältnis von 21·67 : 1. Der Metanitrobenzaldehyd wird also ebenfalls zu Metanitrobenzoësäure oxydirt und wie schon Bertagnini gefunden, als Metanitrohippursäure ausgeschieden.

Orthonitrobenzaldehyd.

Wie schon oben erwähnt, fand Jaffé, dass von dem verfütterten Orthonitrotoluol etwa der zehnte Theil zu Orthonitrobenzoësäure, $^9/_{10}$ dagegen nur zu Benzylalkohol oxydirt werden, welcher letztere dann in Verbindung mit Glykuronsäure und Harnstoff den Organismus verlässt. Nach unseren Versuchen wird Orthonitrobenzaldehyd zu der entsprechenden Nitrobenzoësäure oxydirt und als solche ausgeschieden. Andere Producte konnten im Harne nicht aufgefunden werden.

Der gleiche Hund erhielt vier Tage hintereinander je 2 Grm. des Aldehyds und der hierauf gelassene Harn wurde gleichwie in vorhergehenden Fällen verarbeitet. Nach Verdunsten des Alkohols und Ansäuern des erkalteten Syrups entstand keine Fällung; durch Ausziehen mit Äther erhielten wir dagegen reichliche Menge schon ziemlich farbloser Krystalle, die, nur zweimal aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, in chemisch reinem Zustande erhalten wurden. Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 146—147°. Nach Widnmann schmilzt Orthonitrobenzoësäure bei 147°. Die Krystallnadeln hatten einen intensiv süssen Geschmack; auch die Löslichkeitsverhältnisse waren übereinstimmend und eine Stickstoffbestimmung ergab mit der Formel einer Nitrobenzoësäure übereinstimmende Zahlen.

0·2282 Grm. der über SO_4H_2 getrockneten Substanz gaben im Zulkowskischen Apparate über 25% Kalilauge 17·0 CCtm. Ngas bei 15° T. und 707 Mm. Bst. oder 8·38%N. Die Formel: $C_6H_4.NO_2.CO_2H$ verlangt 8·38%N.

In Übereinstimmung mit Jaffé haben auch wir keine Orthonitrohippursäure im Harne auffinden können. Auch die gepaarten Schwefelsäuren scheinen nach Orthonitrobenzaldehyd, wenn überhaupt, nur sehr wenig vermehrt zu sein. Es wurden folgende Zahlen erhalten: In 50 Ctm. des Harns 0·650 Grm. $SO_4Ba = 0·2236$ Grm. SO_3 der Salze und 0·109 Grm. $SO_4Ba =$ $= 0·037$ Grm. SO_3 gepaart oder im Verhältnis von 6 : 1.

Bei Wiederholung dieses Versuches wurde der nach Verfütterung von 10 Grm. Aldehyd gelassene Harn jedesmal frisch mit basischem Bleiacetat gefällt. Der ausgewaschene und getrocknete Bleiniederschlag wurde dann mit Salzsäure zu einem Brei angerührt und mit Äther, hierauf mit Alkohol extrahirt. Eine Glykuronsäureverbindung konnten wir in beiden Extracten nicht auffinden. Sie war auch kaum zu erwarten, da bei den von uns verabreichten Dosen circa 80% des Aldehyds als Orthonitrobenzoësäure aus dem Harne wieder erhalten wurden.

Das Ergebnis unserer Versuche lässt sich demnach in Folgendem resumiren:

1. Alle drei Nitrobenzaldehyde werden im Organismus zu den entsprechenden Nitrobenzoësäuren oxydirt.

2. Die Art wie die entstandenen Säuren ausgeschieden werden, ist je nach der relativen Stellung der Seitenketten eine verschiedene, indem die Paranitrobenzoësäure als paranitrohippursaurer Harnstoff, die Metanitrobenzoësäure als Metanitrohippursäure und die Orthonitrobenzoësäure ohne jede Paarung den Thierkörper verlassen.

Nencki's Laboratorium in Bern.

Ist im Harn des Menschen freie Säure enthalten?

Von **Ernst Brücke.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1887.)

Bekanntlich vertrat schon Liebig die Ansicht, dass der Harn keine freie Säure enthalte, sondern nur sauer reagire durch die sauren Salze, welche er enthält. Hiergegen bemerkt E. Salkowski[1], dass, wenn man Harn mit Äther ausschüttelt, aus letzterem ein sauer reagirender Rückstand erhalten wird, welcher nicht selten freie Hippursäure enthält. Er erörtert freilich ausführlich und in durchaus sachgemässer Weise, dass dennoch die Hippursäure im Harn gebunden sein könne, er lässt aber die Frage schliesslich unentschieden. In der zwanzigsten Lieferung des Handwörterbuches der Chemie der im Verlage von Ed. Trewendt erscheinenden Encyklopädie der Naturwissenschaften sagt er (1886) auf Seite 574: „Nach Liebig's Vorgang wird oder wurde vielfach die saure Reaction" (des Harns) „auf einen Gehalt an saurem phosphorsaurem Natron oder Kali (KH_2PO_4) zurückgeführt. Maly und Donath haben indessen gezeigt, dass diese Annahme bis zu einem gewissen Grade willkürlich ist, und dass vielmehr Säuren und Basen im Harn in einem durchaus labilen Verhältniss zu einander stehen, wie in einer Lösung von Dinatriumphosphat, in welcher man das gleiche Moleculargewicht Hippursäure auflöst." Hippursäure scheint aber im Harn in der That nicht frei zu sein. Hippursäure wirkt ganz prompt auf Congoroth, und doch habe ich bis jetzt keinen Harn gefunden, der das Congoroth im geringsten veränderte, normaler Harn thut es sicher nicht.

In ammoniakfreiem destillirtem Wasser ist noch $\frac{1}{55000}$ seines Gewichts an Hippursäure durch Congoroth erkennbar,

[1] E. Salkowski u. W. Leube: Lehre vom Harn. Berlin 1882, p. 15.

wenn man die Probe nicht im Reagirglase anstellt, sondern in einem nicht zu kleinen Becherglase, so dass man durch eine dickere Schicht hindurchsieht und dabei das Congoroth in kleinen Portionen hinzufügt. Im Harn würde, schon seiner Farbe wegen, allerdings eine grössere Menge frei sein müssen, um sich geltend zu machen; aber wir brauchen hier die Empfindlichkeit des Reagens nicht weiter zu untersuchen, da es sich zeigt, dass der Harn noch Säure aufnimmt, ehe er anfängt auf Congoroth zu wirken.

Wenn man in eine Lösung von Congoroth verdünnte Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Chlorwasserstoffsäure tröpfelt, so entsteht eine tintenartige Flüssigkeit. Man fügt vorsichtig noch so lange Säure hinzu, bis beim Herumschwenken des Becherglases die sich bildenden dünnen Schichten keinen rothen Schein mehr zeigen. Tröpfelt man dann diese tintenartige Flüssigkeit in Harn, so löst sich anfangs die durch jeden Tropfen entstehende dunkle Wolke mit rother Farbe wieder auf, und man kann dies, je nach der Natur des Harnes und je nach dem Säuregrade der Flüssigkeit, eine Zeit lang fortsetzen. Umgekehrt, wenn man Harn mit Congoroth färbt und tropfenweise eine Säure zusetzt, so lösen die durch die ersten Tropfen gebildeten Wolken sich wieder auf, und erst bei weiterem Zusatz verändert sich der Harn bleibend. Doch kann man auf diesem Wege nicht titriren. Denn, wenn man eine gewisse Menge Säure hinzugefügt hat, so entsteht eine rostrothe Trübung, in der der Farbstoff fixirt ist, so dass er beim Absetzen mit niedergerissen wird, und man den Harn mit seiner natürlichen Farbe davon abfiltriren kann. Kaum besser kommt man zum Ziele, indem man den Harn nach jedem Säurezusatz mit doppelt empfindlichem Congopapier prüft. Man bereitet letzteres, indem man Congorothlösung mit so viel Phosphorsäure versetzt, dass eine dunkle, in dünnen Schichten violette Lösung entsteht, mit dieser tränkt man und trocknet das Papier in möglichst ammoniakfreier Luft. Es muss von violetter Farbe sein und mit ammoniakfreiem destillirten Wasser auch violett bleiben. Aber Genauigkeit ist auch auf diesem Wege nicht zu erzielen. Eine reine Kochsalzlösung macht auf solchem Papier schon rothe Flecke. Es rührt dies nicht von der ungleichen Diffusion von Säure und Basis her, wenigstens nicht allein. Auch eine mit

etwas Salzsäure violett gemachte Congorothlösung wird durch Zusatz von Kochsalz wieder röther. Da es nicht wahrscheinlich ist, dass durch das Kochsalz Chlorwasserstoffsäure gebunden werde, muss man an andere mögliche Einflüsse denken. Zunächst an die Erhöhung des Brechungsindex der Flüssigkeit und an eine moluculäre Veränderung des Farbstoffes. In der That ist die Farbe nicht die, welche durch Säurebindung hervorgebracht wird, sondern mehr braun, und wenn man einen Tropfen Alkali hinzubringt, so wird die Flüssigkeit nicht nur schöner roth, sondern auch lichter und durchsichtiger. Ist mehr Congoroth in der Flüssigkeit, so entsteht eine violette bis flohbraune Ausscheidung, die in mehr Säure wieder scheinbar gelöst werden kann. Natürlich ist auch das Kochsalz im Harn der Schärfe der Reaction abträglich, aber dies ändert nichts an den vorerwähnten Resultaten. Wenn man eine in concentrirter Kochsalzlösung hervorgebrachte violette Ausscheidung mit derselben zu Harn setzt, so löst sie sich ebenso mit rother Farbe darin auf, wie eine solche, welche durch Zusatz von Säure zu einer Auflösung von Congoroth in destillirtem Wasser bereitet ist.

Diese Versuche wurden nicht nur mit schwach sauren, leicht getrübten Harnen, sondern auch mit gegen Lakmuspapier stark sauer reagirenden Morgenharnen angestellt. Was lehren sie? Dass noch nicht alle Basen im Urin in so sauren Verbindungen enthalten sind, dass jeder weitere Zusatz einer Säure freie Säure zur Erscheinung bringen müsste. Sind dies nur die bekannten Basen des Harns oder befinden sich darunter auch solche Körper, deren basische Eigenschaften man bisher zu wenig beachtet hat? Das ist weiteren Untersuchungen aufbehalten. Der Harnstoff ist nicht darunter, denn eine reine Harnstofflösung verhält sich gegen eine violett gemachte Congorothlösung nicht anders wie Wasser, sie ist nicht im Stande, sie wieder roth zu färben.

Es ist aus dem Obigen klar, dass der Harn auch keine freie Kohlensäure enthält. Die Kohlensäure, die er durch Abdunsten verliert, verliert er durch Dissociation. Desshalb kann auch die Kohlensäure des Harns das Congoroth nicht verfärben, obgleich letzteres keineswegs unempfindlich ist gegen freie Kohlensäure.

Wenn man einen Will-Varrentrapp'schen Absorptionsapparat mit destillirtem Wasser füllt, das man mit Congoroth

gefärbt hat, und Kohlensäure hindurchleitet, so wird die Flüssigkeit violett. Diese Farbe erhält sich tagelang in dem Apparate, auch ohne dass derselbe hermetisch abgeschlossen wird. Wenn man aber die Flüssigkeit in ein Reagirglas giesst und erhitzt, so stellt sich in Folge des Entweichens der Kohlensäure die rothe Farbe wieder her.

Aber eine Säure muss doch unter Umständen frei im Harn enthalten sein, die Harnsäure im Momente der Ausscheidung? Letztere kann statthaben bereits innerhalb der Harnwege, dann gleich beim Erkalten des Harns oder später während der sauren Harngährung. Ich muss zunächst bemerken, dass auch in letzterem Falle der Harn auf Congoroth nicht wirkt. Freie Harnsäure ist auf Congoroth nicht ohne Wirkung, nur tritt dieselbe bei der geringen Löslichkeit der Säure nicht ohne weiteres zu Tage. Harnsäure, die ich vorher mit Wasser ausgekocht und wieder auf dem Filtrum gesammelt hatte, wurde mit einer verdünnten Lösung von Congoroth gekocht. Das ungelöst gebliebene Pulver war weiss, aber beim Erkalten schied sich wieder Säure aus, die violett gefärbt war. Der Flüssigkeit war ein Theil ihres Farbstoffes entzogen, sie war blässer geworden, hatte dabei aber auch einen Stich ins Rosenrothe angenommen.

Wenn wir uns übrigens fragen, ob ein Harn, während er Harnsäure in Krystallen ausscheidet, nothwendig auch freie Säure gelöst enthalten müsse, so können wir dies mit Fug und Recht verneinen. Die Harnsäure kann, wenn ich mich so ausdrücken darf, aus ihren sauren Salzen mehr auswandern, als ausgetrieben werden. Es kommt dabei ihre grosse Schwerlöslichkeit und ihre Neigung zu krystallisiren in Betracht, Momente, deren Bedeutung bei der Bildung von Niederschlägen ja hinreichend bekannt ist.

Ich habe im Jahre 1877 (diese Berichte Bd. 75, Abth. 2, S. 507—522) eine Reihe von Versuchen veröffentlicht, welche augenfällig zeigen, wie beweglich das chemische Gleichgewicht der Molecule von sauren Salzlösungen auch dann ist, wenn dieselben nicht, wie der Harn, Phosphorsäure oder phosphorsaure Salze enthalten. Der Gleichgewichtszustand hängt in ihnen nicht allein ab von der Natur und der Menge der in Action tretenden Säuren, sondern auch von der Temperatur und von der Menge des Wassers. Wenn man z. B. zu einer tintenartig

dunkeln Lösung von salicylsaurem Eisenoxyd so viel Salzsäure zusetzt, dass ihre nun blassgelbe Farbe anzeigt, sie enthalte nur noch Eisenchlorid und freie Salicylsäure, so kann man durch blosses Verdünnen mit Wasser das salicylsaure Eisenoxyd mit seiner violetten Farbe wieder herstellen. Nichtsdestoweniger halte ich die Frage nicht für müssig, ob der Harn freie Säure enthalte, dass heisst solche, die durch keine andere Verwandtschaft als die des Wassers gebunden ist, denn sie kommt sicher in Betracht für die Kräfte, welche wir uns bei der Abscheidung des Harns aus dem Blute wirksam denken. Man hat C. Ludwig's Theorie der Harnsecretion vorgeworfen, dass sie nicht erkläre, wie der saure Harn aus dem alkalischen Blute hervorgehe. Nun, wir wissen ja, dass der Harn nur saurer ist als das jeweilige Blut, dass, wenn die Alkalescens des Blutes wächst, endlich auch der Harn alkalisch wird. Dass aber in einem Diffusionsprocesse, bei dem nur ein Theil der Substanzen die Scheidewand passiren kann, bei dem also nie ein chemischer Ausgleich stattfinden kann, bei dem vielmehr das physikalische Ziel der Diffusion stets nur Ausgleichung der Concentrationszustände ist, dass bei einem solchen Diffusionsprocesse ein grösserer Theil der Alkalien durch die undiffundirbaren Bestandtheile des Blutes, zu denen in unserem Falle die ganzen Eiweisskörper gehören, zurückgehalten wird, das erscheint mir weder wunderbar, noch unwahrscheinlich. Speciell für die Harnsäure kennen wir ja längst eine Ausscheidungsweise, die ausserhalb der Ludwig'schen Theorie liegt und neben dem von ihm in seiner Habilitationsschrift beschriebenen Processe hergeht, die Ausscheidung in den Epithelzellen der Harncanälchen. Vielleicht scheiden sich hier noch andere Bestandtheile des Urins aus, vielleicht gleichfalls saure. Wir wissen das nicht, aber Heidenhain's bekannter Versuch, der nach Einführen von indigschwefelsaurem Natron ins Blut das Blau in den Tubulis contortis und in den Epithelzellen derselben erscheinen lässt, während die Malpighi'schen Kapseln davon frei sind, zeigt doch, dass nicht die Harnsäure allein den Weg durch die Epithelzellen vorzieht und dass ihn möglicher Weise noch einer oder der andere der Harnbestandtheile vorzugsweise einschlagen mag; vermeiden können ihn ja die sämmtlichen Harnbestandtheile nicht, soweit sie nicht, was

sicher nur zum kleineren Theile der Fall war, mit dem Filtrate der Malpighi'schen Kapseln herabkamen, sondern erst durch den Diffusionsprocess aus dem Blute in die Harncanälchen übertreten. Freilich werden sie sich nicht derart augenfällig in den Epithelzellen der Harncanälchen anhäufen, wie dies unter Umständen die Harnsäure thut. Es ist dabei nicht ausgeschlossen, dass sie in den Epithelzellen chemischen Veränderungen unterliegen. Es ist möglich, ja wahrscheinlich, dass nicht sämmtliche Verbindnngen, welche ans dem Blute in die Epithelzellen einwandern, identisch sind mit denjenigen, welche aus den letzteren in das Lumen des Harncanälchen übertreten. Bei Allem, was man über die Harnsecretion aussagt, muss man bedenken, dass die Ludwig'sche Theorie eine wirkliche Theorie ist, indem sie gewisse Erscheinungen bis auf ihre physikalischen Ursachen verfolgt, während man, wenn man sagt, die Zellen secerniren, damit nur auf die Zurückführung der Erscheinungen auf ihre physikalischen Ursachen verzichtet. Dieser Verzicht kann für den Augenblick durch die Umstände vollkommen gerechtfertigt sein, aber er entbindet uns nicht der Pflicht, weiter nach dem Zusammenhange des Vorganges mit den allgemeinen Naturgesetzen zu forschen.

Über den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen.

Von Dr. **Julian Schramm**,
Privatdocent an der Universität zu Lemberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1887.)

Einwirkung von Chlor auf Äthylbenzol.

Übereinstimmend mit meinen bis nunzu publicirten Arbeiten über den Einfluss des Lichtes [1] war es nicht zu bezweifeln, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Äthylbenzol im Sonnenlichte die Substitution in der Seitenkette des Kohlenwasserstoffes erfolgen wird. Das Studium dieser Einwirkung versprach aber mehr Interesse. Ich habe nämlich bereits bewiesen, dass bei der Einwirkung von 1 Molekül Brom auf Äthylbenzol im Sonnenlichte sich das α-Bromäthylbenzol bildet, also dasselbe Product, welches Radziszewski in der Siedetemperatur des Äthylbenzols erhalten hatte. Durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Äthylbenzol hatten aber Fittig und Kiesow ein (*ex*)-Chloräthylbenzol dargestellt, welches sie mittelst Cyankalium und Kalihydrat in die Hydrozimmtsäure übergeführt hatten und welches deshalb als das ω-Chloräthylbenzol [2] aufgefasst werden musste (Ann. 156, 246). Je nachdem also bei der Einwirkung von Chlor auf das Äthylbenzol im Sonnenlichte sich das α- oder ω-Chloräthylbenzol bilden würde, war hier ein interessanter Unterschied zwischen der Einwirkung des Lichtes und der Wärme zu erwarten, analog den bereits beobachteten Bildungsbedingungen des α-Dibromäthylbenzols und des *p*-Brommesitylbromids (Ber. 18, 351 und 19, 213), oder auch ein Unterschied zwischen dem Verhalten des Äthylbenzols gegen Chlor und gegen Brom. Aus den unten

[1] S. Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 18, 350, 606, 1272; ferner Bd. 19, 212.
[2] Nach Baeyer's Nomenclaturvorschlag, Ber. 17, 963.

mitgetheilten Untersuchungen erhellt, inwieferne ich diese Aufgabe zu lösen vermochte.

Unter der Mitwirkung der Sonnenstrahlen wirkt Chlor auf das Äthylbenzol sehr energisch ein. Wenn man den Zufluss desselben entsprechend regulirt, bleibt das Product während der ganzen Reactionszeit wasserhell und Chlorwasserstoff entweicht in Strömen. Trotz sorgfältiger Kühlung mit kaltem Wasser geht die Reaction verhältnissmässig schnell von Statten; beispielsweise endigte an einem Wintertage das Chloriren von 50 Grm. Äthylbenzol bis zu der dem Chloräthylbenzol entsprechenden Zunahme des Gewichtes (66·2 Grm.) binnen 1 Stunde 20 Minuten. Ist das Sonnenlicht etwa durch Wolken getrübt oder auch der Chlorstrom zu stark, so färbt sich das Product vom aufgelösten Chlor gelb und dann erfolgt die Substitution, wiewohl in geringem Grade, auch im Benzolkern. [1] Das Einwirkungsproduct von 1 Molekül Chlor bildet nach Waschen mit Natronlauge, Wasser und Trocknen über Chlorcalcium eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich erst nach einiger Zeit etwas gelb färbt und gibt an alkoholisches Silbernitrat leicht 1 Atom Chlor ab. Bei der Destillation siedet es unter ziemlich starker Zersetzung in Salzsäure und Styrol wesentlich zwischen 190° und 205° C., wobei gegen 195° C. das Thermometer längere Zeit constant bleibt. Um die Constitution desselben zu ermitteln, wurden 60 Grm. des nicht destillirten Productes nach dem von Radziszewski für das α-Bromäthylbenzol befolgten Verfahren in essigsaurer Lösung mit überschüssigem Silberacetat behandelt und vom Bromsilber abfiltrirt. Der nach Abdestilliren der Essigsäure erhaltene Essig-

[1] Zur entsprechenden Regulirung des Chlorstromes bediene ich mich einer gabelig getheilten Glasröhre, deren ein Ast mit dem Chlorirungsapparate in Verbindung steht, und der andere durch eine kleine Öffnung im Fenster des Arbeitsraumes hindurchgeht. Beide Äste sind durch Hähne verschliessbar, die man leicht so einstellen kann, dass in den Chlorirungsapparat eben nur die nöthige Menge von Chlor hineinströmt, trotz des etwa gesteigerten Druckes in dem Chlorentwicklungsapparate. Die kleine Vorrichtung bietet ausserdem noch den Vortheil, dass man wegen der von Zeit zu Zeit vorzunehmenden Wägung des Productes die Einwirkung leicht einstellen und nöthigenfalls wieder in Gang setzen kann, ohne von Chlor belästigt zu werden.

äther siedete bei 213—216° C. und ging durch Verseifen mit wässeriger Natronlauge in den bei 202—204° C. siedenden Phenylisoäthylalkohol über. Derselbe bildete das einzige Product der Einwirkung, ohne irgend welche Beimengung von normalem Phenyläthylalkohol. Er wurde auch durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure in das Acetophenon übergeführt. Ausserdem wurde das genannte Chloräthylbenzol in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt, und gab das bei 123·5° C. schmelzende Diphenyldimethyläthan neben einem öligen Kohlenwasserstoffe, welcher nach den Untersuchungen früherer Forscher sich dabei immer bildet und als ein Isomeres aufzufassen ist.

Die angeführten Untersuchungen beweisen, dass bei der Einwirkung von 1 Molekül Chlor auf das Äthylbenzol im Sonnenlichte sich das α-Chloräthylbenzol bildet, welches bereits von Engler und Bethge durch Einwirkung von Salzsäure auf Phenylisoäthylalkohol dargestellt wurde. Es bildet das einzige Product der Einwirkung ohne Beimengung von Isomeren.

Um das Verhalten desselben mit dem unten beschriebenen in der Siedetemperatur des Äthylbenzols dargestellten Producte zu vergleichen, habe ich es mittelst Cyankalium und Kalihydrat in eine Säure überzuführen versucht, hoffentlich in die Hydratropasäure. Beim Kochen mit reinem Cyankalium (aus Blausäure, bezogen von Kahlbaum) in alkoholischer Lösung entwich reichlich Blausäure, wobei die Lösung nach und nach dunkelbraun wurde. Nach zweitägigem Sieden wurde vom ausgeschiedenen Bromkalium abfiltrirt und nach Zusatz von Kalihydrat wieder längere Zeit gekocht, aber Ammoniak entwich nur in geringer Menge. Beim Abdestilliren des Alkohols ging mit den Alkoholdämpfen eine geringe Menge von Styrol über und nach Auflösen des Rückstandes in Wasser sammelte sich an der Oberfläche der Lösung in bedeutender Menge ein öliges, angenehm riechendes Product, welches sich bei näherer Untersuchung als das bei 185—187° C. siedende, von Thorpe beschriebene (Z. 1871, 131) Styrolyläthyläther erwiesen hatte. Endlich schied sich beim Versetzen der wässerigen Lösung mit Salzsäure eine nur ganz geringe Menge einer flüssigen Säure, die mit Äther ausgeschüttelt wurde. Sie wurde ins Calciumsalz verwandelt, das aber nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden konnte,

und aus der wässerigen Lösung desselben wieder mit Salzsäure ausgeschieden und mit Äther ausgeschüttelt. Die erhaltene Säure war schwerer als Wasser, fast von der Consistenz des Glycerins, wurde beim Abkühlen noch mehr dickflüssig, erstarrte aber nicht —20° C. Ihr in Wasser schwer lösliches Silbersalz krystallisirte in Schuppen und gab bei der Analyse 41·07% Ag. anstatt 42·02, berechnet für $C_9H_9O_2$ Ag. Zu bemerken ist noch, dass es schon bei gelindem Reiben stark elektrisch wurde.

Die an der geringen Menge und jedenfalls nicht ganz reiner Säure beobachteten Eigenschaften erlaubten nicht die Frage zu lösen, ob sie wirklich Hydratropasäure oder vielleicht unreine Hydrozimmtsäure war, und wiederholte Versuche, sie auf dem genannten Wege in grösserer Menge darzustellen, führten nicht zum Resultate. Sowohl bei Anwendung von wenig wasserhaltigem Alkohol als Lösungsmittel, als auch von 1 Liter Alkohol auf 50 Grm. des α-Chloräthylbenzols, bildete sich als Hauptproduct der Einwirkung der Styrolyläthyläther und die Säure nur in ganz geringer Menge. Dies steht auch im Einklang mit den Beobachtungen früherer Forscher: Thorpe hat nämlich versucht aus dem α-Bromäthylbenzol (welches er damals noch für das ω-Bromäthylbenzol hielt), in derselben Weise wie Fittig und Kiesow aus dem Chlorid, die Hydrozimmtsäure darzustellen, seine Versuche blieben aber erfolglos, wovon er den Grund nicht einzusehen vermochte (Z. 1871, 132). Radziszewski erhielt in ebendemselben Falle nur eine geringe Menge einer Säure, deren Calciumsalz in Wasser sehr leicht löslich war (Ber. 7, 142).

In der Siedetemperatur erfolgt die Einwirkung von Chlor auf Äthylbenzol viel langsamer, das Chloriren von 50 Grm. Äthylbenzol bis zu der dem Chloräthylbenzol entsprechenden Zunahme des Gewichtes erfordert 6—7 Stunden Zeit. Ein Versuch, das dargestellte Product mittelst Silberacetat in den Essigäther und dann mittelst Natronlauge in den entsprechenden Alkohol zu überführen, war ohne Erfolg, die erhaltenen Producte waren nämlich noch chlorhaltig (wahrscheinlich wegen Anwesenheit von nur theilweise zersetztem (*ex*)-Dichloräthylbenzol), und konnten nicht rein erhalten werden. Dagegen gab dasselbe Chloräthylbenzol beim Behandeln mit Natrium in ätherischer Lösung ein öliges Product, aus dem sich bald das bei 123·5° C.

schmelzende Diphenyldimethyläthan ausgeschieden hatte. Dies beweist, dass das in der Siedetemperatur des Äthylbenzols dargestellte Product das α-Chloräthylbenzol enthält. Bei Wiederholung der Arbeiten von Fittig und Kiesow das genannte Chloräthylbenzol mittelst Cyankalium und Kalihydrat in die Hydrozimmtsäure zu überführen, stiess ich auf Schwierigkeiten, und wiewohl ich genau den Vorschriften dieser Chemiker folgte, wiederholten sich die bereits bei dem α-Chloräthylbenzol beschriebenen Erscheinungen. Sowohl der bei 190—205° C. siedende Antheil, als auch das rohe, nicht destillirte Product, gab bei zweitägigem Erwärmen mit reinem Cyankalium in alkoholischer Lösung und nachherigem Behandeln mit Kalihydrat Thorpe's Styrolyläthyläther und nur eine ganz geringe Menge einer dickflüssigen Säure, die beim Abkühlen nicht erstarrte. Ihr schwer lösliches Silbersalz krystallisirte aus Wasser in Blättchen und wurde beim Reiben elektrisch. Möglicherweise war die Säure unreine Hydrozimmtsäure, weil geringe Verunreinigungen das Erstarren derselben erschweren, da aber Fittig und Kiesow sie leicht dargestellt hatten und den genannten Weg auch als eine Methode zu ihrer Darstellung anempfehlen, so wäre es wohl im Interesse der Wissenschaft, dass sie die Bedingungen ihrer Bildung näher angeben möchten.

Über Leinölsäure.

Von **Karl Peters.**

(Aus dem Laboratorium der allgemeinen Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1887.)

Mit Bezug auf die von Herrn K. Hazura in dem Decemberheft 1886 der Monatshefte für Chemie unter dem Titel: „Über trocknende Ölsäuren" enthaltene vorläufige Mittheilung, in welcher sich derselbe die weiteren Untersuchungen über die trocknenden Ölsäuren überhaupt und daher auch über die Leinölsäure in Hinblick auf die von A. Bauer und ihm der kaiserlichen Akademie am 13. Mai 1886 vorgelegte Arbeit: „Untersuchungen über die Hanfölsäure" reserviren zu können glaubt, erlaube ich mir hiemit zur Kenntnis zu bringen, dass ich mich dieser Anschauung nicht anzuschliessen vermag.

Ich habe meine bei der Untersuchung der Leinölsäure gemachten Beobachtungen nur darum seinerzeit[1] der kaiserlichen Akademie vorgelegt, weil ich auf Grund derselben zu einer von der bisher geltenden und auch von A. Bauer und K. Hazura in der oben citirten Abhandlung noch vollständig getheilten Anschauung über die Zusammensetzung der trocknenden Ölsäuren, verschiedenen Auffassung gelangte, und ich glaube daher, gestützt auf den von allen Fachgenossen bei wissenschaftlichen Publicationen stillschweigend anerkannten Brauch, das volle Anrecht zu besitzen, die von mir zuerst aufgestellte Behauptung, dass der Leinölsäure die Formel $C_{18}H_{32}O_2$ entspricht, durch weitere experimentell zu erbringende Beweise vollständig erhärten zu können.

---

[1] Sitzungsber. XCIV. Band, II. Abth. October-Heft 1886.

Demzufolge gedenke ich meine nach dieser Richtung hin über die Leinölsäure seitdem fortgeführten Arbeiten zum vollständigen Abschluss zu bringen und ich hoffe schon in der allernächsten Zeit der kaiserlichen Akademie über die Producte bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, sowie von Brom auf die Leinölsäure weitere Mittheilung machen zu können.

Selbstverständlich bleibt es Herrn K. Hazura völlig unbenommen seine „Untersuchungen über die Hanfölsäure“ weiter fortzuführen.

Über Condensation des Normalbutyraldehydes.

Von Dr. **G. A. Raupenstrauch.**

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. Dr. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1887.)

In einer Reihe von Abhandlungen[1] haben Lieben und Zeisel die Resultate eingehender Untersuchungen über Condensationsproducte der Aldehyde beschrieben und die für diese Körperclasse giltige Condensationsregel festgestellt. Es schien nun interessant und wünschenswerth, diese Untersuchungen auf den normalen Butyraldehyd auszudehnen und in dieser Absicht wurde die folgende Arbeit begonnen.

Darstellung des Normalbutyraldehydes.

Der Normalbutyraldehyd, welcher zu den hier beschriebenen Versuchen verwendet wurde, wurde nach dem von Lieben und Rossi angegebenen,[2] seither modificirten Verfahren durch trockene Destillation eines Gemisches von buttersaurem und ameisensaurem Calcium dargestellt. Aus einer kupfernen ter Meer'schen[3] Retorte wurden in einzelnen Operationen je 80—100 Gramm des innigen Salzgemisches (auf 232 Theile buttersauren Calciums, d. i. 1 Mol.-Gew., 160 Theile ameisensauren Calciums, d. i. etwas mehr als 1 Mol.-Gew.) destillirt. Bei allmählig gesteigerter Hitze gingen anfangs leichte farblose Öltropfen gemischt mit etwas Wasser über. Im späteren Verlaufe der Operation destillirte eine braun gefärbte und dickliche Flüssigkeit. Es wurden in dieser Weise aus etwa 2100 Grm. Salzgemisch 467 Grm. Rohbutyraldehyd gewonnen. Zur Reinigung wurde letzterer

[1] Monatshefte für Chemie 1880 p. 818, 1883 p. 10 u. 530, 1886 p. 53.

[2] Liebig's Annalen 158, p. 147.

[3] Berichte d. deutsch. chem. Ges. in Berlin. IX. 844.

der fractionirten Destillation in stetigem Kohlensäurestrom unterworfen. Die Fractionen waren folgende:

— 70°	wenig	
70°— 80°	200	Grm.
80 — 95	10	„
95 —110	14	„
110 —125	85	„
125 —175	110	„
über 175	40	„ dicklicher, brauner Rückstand.

Die Fraction 70—80° wurde als Normalbutyraldehyd verwendet.

Darstellung des Condensationsproductes.

Condensation mittelst einer wässerigen Lösung von Natriumacetat. Als wasserentziehendes Agens habe ich zur Condensation des Normalbutyraldehydes nach Lieben und Zeisel eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Natriumacetat in Wasser benützt. Es wurden gleiche Volumina des Aldehyds und der Salzlösung im zugeschmolzenen Rohr etwa 30 Stunden hindurch auf eine Temperatur von 110° erhitzt. Diese Temperatur war nach mehreren Versuchen als die für diese Condensation günstigste erkannt worden. Nach dem Erkalten zeigte die ölige Aldehydschichte eine Abnahme, während die wässerige Salzlösung zugenommen hatte. Der Röhreninhalt war kaum gefärbt. Derselbe wurde in einen Kolben gespült und aus dem Wasserbade destillirt. Hierbei wurden im Destillat ungefähr Zweidrittheile des angewandten Butyraldehyds unverändert zurückerhalten. Gleichwohl wurde die Temperatur, auf welche die Röhren erhitzt wurden, nicht erhöht, noch die Zeit des Erhitzens verlängert, weil sich zeigte, dass dadurch lediglich die höheren Condensationsproducte vermehrt wurden. Es wurde daher der jedesmal zurückgewonnene Aldehyd neuerdings derselben Operation unterzogen.

Das nach dem Abdestilliren des unveränderten Aldehydes im Kolben zurückgebliebene Condensationsproduct wurde mit Wasserdampf übergetrieben. Hierbei trennte sich dasselbe in zwei Theile, von denen der eine im Wasserdampfstrome überdestillirte,

während der andere Theil als ein dickes, bräunlich gefärbtes Öl im Destillationsrückstand blieb.

Der letztere Theil wurde nicht weiter untersucht.

Das mit den Wasserdämpfen flüchtige ölige Condensationsproduct wurde von dem Wasser abgehoben und aus letzterem durch mehrmalige Destillation noch etwas Öl abgesondert. Das Öl wurde im Kohlensäurestrom der fractionirten Destillation unterworfen. Auf diese Weise wurden durch mehrere Operationen etwa 120 Grm. Normalbutyraldehyd condensirt und bei der Destillation des erhaltenen Productes folgende Fractionen erhalten:

Fraction— 90° jedesmal neuerdings eingeschmolzen.

Fraction	90°—140°	3	Grm.
„	140 —146	4	„
„	146 —152	6	„
„	152 —158	5	„
„	158 —162	2	„
„	162 —166	2·5	„
„	166 —168	2	„
„	168 —170	14	„
„	170 —173	4	„
„	173 —178	3	„
Rückstand über	178	10	„
Mit Wasserdampf nicht flüchtig		31	„

Die zwischen 168 — 170° siedende Hauptfraction erwies sich als das Condensationsproduct $C_8H_{14}O$. Die Ausbeute betrug nur 13·3% jener Menge, welche nach der Gleichung $2C_4H_8O = C_8H_{14}O + H_2O$ aus dem Butyraldehyd hätten entstehen sollen. Es war daher wünschenswerth, auch andere wasserentziehende Mittel in Anwendung zu bringen, mittelst welchen sich vielleicht eine bessere Ausbeute an reinem Product erzielen liess. Als solches Mittel erwies sich, wie ich später darlegen will, wässrige Natronlauge.

Die Fraction 168—170° ergab bei der Analyse einen etwas niedrigeren Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, als der Formel $C_8H_{14}O$ entspricht. Es war daher zu vermuthen, dass sich der Körper, trotzdem er stets in einer Kohlensäureatmosphäre gehalten wurde, während der öfteren Destillationen doch spurenweise oxydirt habe. Aus diesem Grunde wurde derselbe mit

wenig gefälltem Baryumcarbonat geschüttelt, um die etwa vorhandene Säure zu binden, dann abdestillirt, mit Chlorcalcium getrocknet und nochmals destillirt. Nach dieser Reinigung ergab die Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2183 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6075 Grm. CO_2 und 0·2130 Grm. H_2O.

II. 0·2054 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5696 Grm. CO_2 und 0·2024 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Versuch		Theorie für
	I	II	$C_8H_{14}O$
Kohlenstoff	75·89	75·63	76·17
Wasserstoff	10·87	10·97	11·14
Sauerstoff	—	—	12·69
			100·00

Die gefundenen Zahlen stimmen somit genügend für die Formel $C_8H_{14}O$, einen Körper, welcher sich nach den zu beschreibenden Reactionen und der Art der Darstellung als ein ungesättigter Aldehyd kennzeichnete, entstanden im Sinne der oben angegebenen Gleichung.

Der Körper $C_8H_{14}O$ stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit dar, hat einen eigenthümlichen, nicht scharfen Geruch und ist in Wasser nahezu unlöslich. Die Siedepunktbestimmung des reinen Productes ergab bei auf 0° reducirtem Barometerstand von 751·8 Mm. nach der Correctur (3·45°) für den herausragenden Theil des Quecksilberfadens einen Siedepunkt von 172—173°.

Der Körper $C_8H_{14}O$ reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels und gibt die von E. Fischer angegebene Phenylhydrazinreaction. Wurde der Körper mit Kalilauge gekocht, so trat nur gelinder Harzgeruch auf; wurde nach dem Kochen etwas Salzsäure zugesetzt, so entwickelte sich ein Geruch nach Fettsäuren.

In einer concentrirten Lösung von Natriumdisulfit (spec. Gewicht 1·39) ist der Körper $C_8H_{14}O$ nicht löslich. Auch bei längerer Einwirkung des Reagens war die Abscheidung einer krystallinischen Bisulfitverbindung des Condensationsproductes nicht zu bemerken.

Verhalten des Körpers $C_8H_{14}O$ zu Brom: Wurde zum Condensationsproducte des Butyraldehydes tropfenweise Brom zugesetzt, so verschwanden die ersten Tropfen unter Zischen und Erwärmen, ohne eine Färbung zu hinterlassen; bei weiterem Zusatze von Brom entstand eine Braunfärbung unter gleichzeitiger Bromwasserstoffentwicklung. Wurde die Substanz in Eis gekühlt, so liess sich die Bromaddition quantitativ ziemlich scharf ausführen.

I. 0·3530 Grm. Substanz wogen nach der Aufnahme von Brom bis zu schwacher Färbung 0·8070 Grm., während sich für $C_8H_{14}O+Br_2$ 0·8009 Grm. berechnen.

II. 0·4532 Grm. Substanz wogen nach der Aufnahme von Brom 1·0298 Grm., während sich 1·0274 Grm. berechnen.

Durch diese Addition von 2Br auf ein Molekül $C_8H_{14}O$ ist der Körper als eine ungesättigte Verbindung gekennzeichnet. Wurde das Bromadditionsproduct mit Natriumdisulfitlösung geschüttelt, so trat unter Braun- bis Schwarzfärbung bald Zersetzung ein.

Condensation des Butyraldehydes mittelst einer wässerigen Lösung von Natronlauge. Da die Ausbeute an Condensationsproduct mittelst Natriumacetatlösung gering war, so wandte ich, wie schon J. G. Schmidt gethan hat[1], wässerige Natronlauge als wasserentziehendes Agens an. Das Verfahren, welches ich nach mehreren Versuchen als das beste beibehielt, war folgendes: 35 Grm. Normalbutyraldehyd wurden mit etwa 600 Grm. Wasser in einer Stöpselflasche zusammengebracht. Hierauf wurden 35 Grm. einer zehnprocentigen Natronlauge dazugegossen und umgeschüttelt. Es trat eine milchige Trübung ein. Das Gemisch wurde hierauf im Wasserbade zwei Stunden auf etwa 40° erwärmt und während dieser Zeit öfters umgeschüttelt. Die milchige Trübung verschwand und es bildeten sich zwei klare Schichten. Der Flascheninhalt wurde nun noch einen Tag unter zeitweiligen Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Sodann wurde verdünnte Schwefelsäure zugesetzt bis eben eine neutrale oder spurenweise saure Reaction eintrat. Dann wurde die Mischung in einen Kolben gespült und in einer Kohlensäureatmosphäre mit

---

[1] Berichte d. deutsch. chem. Ges. 13, p. 2342.

Wasserdampf destillirt. Hierbei ging sämmtliches Öl mit den Wasserdämpfen über. Die obenauf schwimmende Ölschichte im Destillat wurde von der wässerigen abgehoben und aus letzterer durch mehrmalige Destillation noch etwas Öl abgesondert. Das ölige Product wurde mit Chlorcalcium getrocknet und im Kohlensäurestrom der fractionirten Destillation unterworfen. Die erhaltenen Fractionen waren folgende:

Fraction	— 90°	3	Grm.
90°	—163°	3	„
163	—167	2	„
167	—169	1	„
169	—171	13	„
171	—180	2	„
Rückstand über	180	5	„

Die Hauptmenge des erhaltenen Productes war somit in der Fraction 169 — 171° enthalten. Diese Fraction wurde mit wenig wässerigem Calciumcarbonat geschüttelt, das Öl sodann von der wässerigen Schichte abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Die Hauptmenge destillirte unter einem auf 0° reducirten Barometerdruck von 741·4 Mm. bei 169—170° über, woraus sich der Siedepunkt mit der Correctur (3·43°) für den herausragenden Quecksilberfaden auf 172·4 — 173·4° berechnet. Das auf diese Weise erhaltene Product zeigte denselben eigenthümlichen Geruch wie das durch Condensation mittelst Natriumacetatlösung erhaltene. Es reducirte ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels, gab die Phenylhydrazinreaction. Mit Natriumdisulfitlösung geschüttelt gab es ebenfalls keine krystallinische Verbindung.

Die quantitative Bromaddition ergab folgendes Resultat:

I. 0·6240 Grm. Substanz wogen nach der Aufnahme von Brom bis zu schwacher Färbung 1·4105 Grm., während sich für $C_8H_{14}O+Br_2$ 1·4157 Grm. berechnen.

II. 0·5630 Grm. Substanz wogen nach der Aufnahme von Brom 1·2701 Grm., während sich 1·2774 Grm. berechnen.

Das vorliegende Product war somit als identisch erwiesen mit dem durch Natriumacetatlösung erhaltenen Condensationsproduct.

Auf die angeführte Weise wurden aus etwa 35 Grm. Normalbutyraldehyd 13 Grm. reines Condensationsproduct erhalten, d. i. 42·4% der theoretisch berechneten Menge. Die Condensation mittelst Natronlauge dürfte sich daher wegen der einfachen Ausführbarkeit und guten Ausbeute bei dem Butyraldehyd empfehlen.

Reduction der Verbindung $C_8H_{14}O$.

Es war zu erwarten, dass sich bei der Behandlung des ungesättigten Körpers $C_8H_{14}O$ mit nascirendem Wasserstoff in analoger Weise, wie bei den von Lieben und Zeisel dargestellten Condensationsproducten neben dem entsprechend gesättigten Aldehyd $C_8H_{16}O$ noch der ungesättigte Alkohol $C_8H_{16}O$ und der gesättigte Alkohol $C_8H_{18}O$ bilden, die Substanz sich demnach als ein Aldehyd erweisen würde.

Die Reduction wurde mittelst Eisenfeile und 60%iger Essigsäure in ähnlicher Weise ausgeführt, wie die genannten Forscher in ihren Abhandlungen angegeben haben. Doch gelang es nicht, die erwartete Menge des Reductionsproductes zu erhalten, da in der wässerigen Lösung des Ferroacetats ein Theil in Form einer schmierigen Masse zurückblieb, die mit den Wasserdämpfen nicht überdestillirte. Das Reductionsproduct wurde durch Erwärmen getrocknet und einigemale fractionirt destillirt. Die Fractionen waren folgende: I. Fraction —167°, II. Fraction 167 — 179°, III. Fraction 179—195°; der Rückstand über 195° war dicklich und braun gefärbt.

Der Voraussetzung nach enthielt die I. Fraction hauptsächlich den gebildeten gesättigten Aldehyd $C_8H_{16}O$, die II. Fraction den der Reduction entgangenen Theil des ungesättigten Aldehydes, während in der III. Fraction und in dem Rückstande die Alkohole, und zwar der entsprechende ungesättigte, sowie der gesättigte, beziehungsweise deren Acetate, enthalten sein konnten.

Zur weiteren Trennung wurden die Fractionen I und II mit einer concentrirten Lösung von Natriumdisulfit geschüttelt. Der gesättigte Aldehyd bildet damit eine krystallinische Verbindung, welche der ungesättigte Aldehyd nicht bildet. Hierbei zeigte die II. Fraction die selten zu beobachtende Erscheinung, dass sich drei Schichten bildeten. Nach öfterem Schütteln verschwand jedoch die mittlere, welche sich mit der wässerigen Disulfitschichte

vereinigte. Der ungesättigte Aldehyd wurde von dem entstandenen Krystallbrei als Öl mit der Pipette abgehoben und der Krystallbrei mit Äther nachgewaschen. Das Öl wurde mit Wasser gewaschen und neuerdings der Reduction unterworfen.

Gesättigter Aldehyd $C_8H_{16}O$. Der Krystallbrei wurde in Wasser gelöst, die Verbindung durch Neutralisiren mit Sodalösung zersetzt und mit Wasserdampf destillirt. Es schwamm im Destillat ein Öl von angenehm obstartigem Geruche auf dem Wasser. Dasselbe, ein bis jetzt wohl unbekannter Aldehyd $C_8H_{16}O$, wurde von dem Wasser mit der Pipette abgehoben, das Wasser einigemale destillirt und so daraus noch etwas Öl gewonnen. Letzteres wurde mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Das Thermometer zeigte bei Beginn der Destillation 158°, stieg dann rasch auf 160° und zeigte bei der Hauptmenge 160 — 162° (nicht corrigirt). Das Öl gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel, addirte Brom nicht und war somit ein gesättigter Aldehyd. Da sehr wenig von demselben vorhanden war, so wurde eine Analyse nicht angestrebt, sondern dasselbe zur Darstellung der entsprechenden Säure der Oxydation unterworfen.

Die Oxydation wurde mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Das entstandene Oxydationsproduct wurde mit Wasserdampf überdestillirt. Im Destillat schwamm ein sauer reagirendes Öl auf dem Wasser. Zur Neutralisirung wurde Baryumcarbonat im Überschuss zugesetzt und gekocht. Doch blieb ein Theil des Öles, vielleicht der Oxydation entgangener Aldehyd, zurück. Dasselbe wurde durch Destillation von dem Salze getrennt und nochmals der Oxydation unterworfen. Doch auch nach der zweiten Oxydation blieb nach dem Neutralisiren und Destilliren im Destillat ein neutrales Öl zurück. Dasselbe reducirte ammoniakalische Silberlösung nicht und wirkte auf Chromsäuremischung in der Kälte nicht ein. Mit dem Fischer'schen Phenylhydrazinreagens gab es eine emulsionartige Trübung. Nach diesem Verhalten war das Öl ein Keton, dessen Entstehen bei der Oxydation ja auch zu erwarten war.

Die Lösung des bei der Neutralisation entstandenen Baryumsalzes wurde von dem überschüssigen Baryumcarbonat abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Hiebei schied sich nach einiger Zeit eine Haut ab, die bei dem Erkalten wieder verschwand. Das Salz

war also in der Hitze weniger löslich als in der Kälte. Es war nicht krxstallisirbar und schien zur Analyse wenig geeignet. Aus diesem Grunde wurde aus der Lösung desselben das Silbersalz dargestellt. Um etwa vorhandene niedere Fettsäuren gleichzeitig zu trennen, wurde die Fällung durch Zusatz von Silbernitrat in zwei Fractionen bewirkt. Bei Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Baryumsalzes schieden sich sofort langgezogene Flocken ab, die den Eindruck machten, wie wenn Baumwolle in Wasser schwebt. Bei dem Umschwenken ballten sich dieselben zusammen und bildeten eine ziemlich zähe Masse. Das so entstandene Silbersalz ist in Wasser sehr schwer löslich, in der Wärme etwas mehr als in der Kälte; ebenso in Alkohol. Es wurde mit Wasser von dem gebildeten Baryumnitrat ausgewaschen, bis das Filtrat keine Baryumreaction gab, dann zwischen Filtrirpapier zweimal abgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Mit der ersten Fraction wurde eine Silberbestimmung durch Glühen im Tiegel ausgeführt, während mit der zweiten Fraction die Elementaranalyse und gleichzeitig durch Wägen des Schiffchens eine Silberbestimmung gemacht wurde.

I. 0·3736 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen im Tiegel 0·1630 Grm. Silber.

II. 0·3340 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4600 Grm. CO_2 und 0·1680 Grm. H_2O und hinterliessen im Schiffchen 0·1457 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	Versuch I.	Versuch II.	Theorie für $C_8H_{15}O_2Ag$
Kohlenstoff	—	37·56	38·25
Wasserstoff	—	5·60	5·99
Sauerstoff	—	—	12·75
Silber	43·63	43·62	43·01
			100·00

Die durch den Versuch gefundenen Zahlen zeigen in beiden Fractionen einen etwas zu hohen Silbergehalt, was auf Verunreinigung mit dem Salze einer niederen Säure zurückzuführen sein dürfte. Doch ist es wohl kaum zu bezweifeln, dass das Salz der Säure $C_8H_{16}O_2$ vorgelegen ist. Die Oxydation des Aldehydes

$C_8H_{16}O$ ergab also ein Keton, nach Analogie der von Lieben und Zeisel erhaltenen Ketone, wohl ein Äthylbutylketon, und neben niederen Fettsäuren die Säure $C_8H_{16}O_2$. Ein genaues Studium dieser Säure zur Erkennung ihrer Constitution, aus welcher dann ein Rückschluss auf die Constitution des Aldehydes $C_8H_{14}O$ gezogen werden könnte, war wegen Mangels an Material und weil ich in Folge von Veränderung meiner Stellung die Arbeit in dem hiesigen Laboratorium nicht fortsetzen konnte, nicht möglich.

Die III. Fraction des bei der Reduction des Aldehydes $C_8H_{14}O$ entstandenen Productes, in welcher die beiden entsprechenden Alkohole zu erwarten waren und welche durch Schütteln mit Natriumdisulfitlösung keine Abnahme zeigte, wurde zunächst mit wässeriger Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, um die etwa vorhandenen Acetate zu verseifen und dann mit Wasserdampf überdestillirt. Das Öl im Destillat wurde von dem Wasser abgehoben, durch Destillation des letzteren noch etwas Öl gewonnen, mit frisch geglühtem Kalk getrocknet und destillirt. Hiebei zeigte das Thermometer bei Beginn 178° und stieg bis 215°. Das Öl wurde zur Darstellung der Ester mit der dreifachen theoretisch nöthigen Menge Essigsäureanhydrid im Rohr eingeschmolzen und etwa acht Stunden auf 150° erhitzt. Das Product wurde in ein Kölbchen gespült und Wasser nachgegossen. Das aufschwimmende Öl wurde abgehoben, mit Wasser, dann Calciumcarbonat und wieder mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Das Thermometer stieg von 180° bis etwa 220°. Das Product addirte Brom, woraus zu schliessen ist, dass in demselben auch der Ester des ungesättigten Alkohols enthalten war.

Eine Essigsäurebestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die Substanz in einem Silberkolben mit Barytwasser am Rückflusskühler gekocht und dadurch verseift wurde. Hierauf wurde Kohlensäure in der Wärme durchgeleitet, filtrirt, das Filtrat zur Trockene gedampft, wieder mit Wasser aufgenommen, filtrirt und in dem Filtrat die Baryumbestimmung gemacht. 0·5631 Grm. Substanz lieferten in dieser Weise 0·3851 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0·1982 Grm. Essigsäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_2.C_8H_{15}$	Berechnet für $C_2H_3O_2.C_8H_{17}$
Essigsäure....	35·20	35·29	34·88

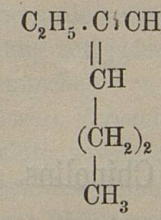
Aus diesen Zahlen und dem Umstand, dass das Öl Brom addirte, lässt sich annehmen, dass das Gemisch der Ester des gesättigten und des ungesättigten Alkohols vorlag. Die Reduction des durch Condensation von Normalbutyraldehyd erhaltenen Aldehydes $C_8H_{14}O$ ergab also neben dem gesättigten Aldehyd noch den entsprechenden ungesättigten und den gesättigten Alkohol.

Die vorstehende Untersuchung hat somit, wenngleich dieselbe in mancher Beziehung lückenhaft bleiben musste, gezeigt, dass durch Condensation von 2 Molekülen Normalbutyraldehyd ein ungesättigter Aldehyd $C_8H_{14}O$ entsteht; dass dieser ähnlich wie Crotonaldehyd, Tiglinaldehyd und Methyläthylacroleïn durch Addition von Wasserstoff in den Aldehyd einer Heptylcarbonsäure $C_8H_{16}O$, einen ungesättigten Alkohol $C_7H_{13}.CH_2OH$ und wahrscheinlich auch in den entsprechenden gesättigten Octylalkohol umgewandelt wird.

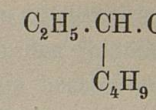
Der dem normalen primären Octylalkohole entsprechende Aldehyd ist nicht bekannt. Aus den Siedepunkten seiner niedrigeren Homologen lässt sich indess berechnen, dass er etwa bei 180° C. sieden müsste. Der von mir beobachtete Siedepunkt des aus dem Condensationsproducte des Normalbutyraldehydes erhaltenen gesättigten Aldehydes liegt fast 20° tiefer.

Daraus ist zu schliessen, dass er kein Derivat des normalen Octans sein kann, dass ferner auch seine Muttersubstanz, das Condensationsproduct, keine normale Kohlenstoffkette enthalten kann.

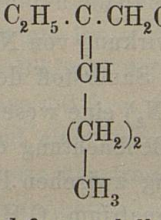
Wiewohl experimentell von mir nicht vollständig bewiesen, dürften analog der Constitution der Condensationsproducte anderer Aldehyde sowie ihrer Derivate für die von mir dargestellten Verbindungen folgende Formeln anzunehmen sein:



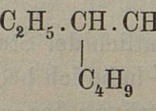
Condensationsproduct des *n*-Butyraldehyds, α-Äthyl-β-propylacroleïn.



Der daraus entstandene gesättigte Aldehyd Äthyl-*n*-butylacetaldehyd.



α-Äthyl-β-propylallylalkohol.



Äthyl-*n*-butyläthol.

Studien über Reactionen des Chinolins.

(I. Abhandlung.)

Von Prof. **H. Weidel.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1887.)

Gelegentlich der Studien über die Einwirkung von Natrium auf Pyridin[1] habe ich beobachtet, dass der Sauerstoff der Luft bei der Entstehung des γ-Dipyridyls ($C_{10}H_8N_2$) eine wesentliche Rolle spielt. Ich habe auf Grund dieser Beobachtung damals angenommen, dass durch die Wechselwirkung zwischen Pyridin und Natrium zunächst ein ephemeres Pyridinnatrium (C_5H_4NaN) entsteht, welches weiterhin durch Sauerstoff zu Dipyridyl condensirt wird.

Bei der Einwirkung desselben Metalls auf Chinolin[2] resultirt das Py_α—Py_α-Dichinolyl ($C_{18}H_{12}N_2$). Auch hier scheint der Sauerstoff in die Reaction einzutreten; wenn auch die Betheiligung desselben weniger deutlich als beim Pyridin wahrzunehmen ist.

Es lag nun die Vermuthung nahe, dass solche Condensationen unter passenden Umständen durch Sauerstoff allein hervorgerufen werden.

In der That haben eine Reihe von Versuchen die Richtigkeit dieser Voraussetzung erwiesen und haben gezeigt, dass aus dem Chinolin Dichinolyl entsteht und weiters ergeben, dass mit besonderer Leichtigkeit Condensationsproducte gebildet werden, wenn Gemische von Chinolin und aromatischen Basen der Einwirkung von Sauerstoff ausgesetzt werden. Die aus solchen Gemischen erhaltenen Producte haben aus mehrfachen Gründen ein grosses Interesse und desshalb erlaube ich mir in den folgen-

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1882, pag. 850.

[2] Monatshefte für Chemie, 1881, pag. 491 und 1886, pag. 326.

den Blättern die gesammelten Erfahrungen mitzutheilen. In dieser Abhandlung soll jedoch nur das Verhalten des Chinolins und das eines Gemisches von Anilin und Chinolin beschrieben werden. Eine grössere Versuchsreihe, die ich mit Mischungen von Chinolin und Toluidin, sowie mit solchen von aromatischen Basen mit den Homologen des Chinolins ausgeführt habe, zeigt, dass sich diese in analoger Weise verhalten. Ich werde aber erst in der Folge über die Resultate dieser Versuche berichten.

I. Einwirkung von Sauerstoff auf Chinolin.

Hiedurch entsteht ein Dichinolyl, welches identisch mit der seinerzeit als Py_α—Py_α-Dichinolyl beschriebenen Substanz ist.

Die Bildung derselben erfolgt durch die folgende Behandlungsweise. 50 Grm. Chinolin werden in concentrirter Salzsäure gelöst und eingedampft. Die hinterbleibende Salzmasse wird in eine Retorte übertragen und bei 150° C. durch Einleiten von Kohlensäure getrocknet, dann werden 50 Grm. reines, trockenes Chinolin und und 10 Grm. platinirter Asbest[1] zugegeben. Dieses Gemenge erhitzt man anfänglich auf 170°, später auf 200° und lässt während des Erhitzens einen sehr schwachen Strom von völlig getrocknetem Sauerstoff durch die Flüssigkeit streichen. Die erst gelbgefärbte Masse wird allmälig röthlich, dann tief roth und schliesslich braunroth, dabei verändert sich auch die Consistenz, die Schmelze verdickt sich immer mehr und mehr und nach einigen Stunden ist sie so zäh geworden, dass die Gasblasen nicht mehr aus dem Zuleitungsrohre austreten können. Nun wird der Retorteninhalt in verdünnter Salzsäure gelöst, wodurch eine bedeutende Menge harziger Producte abgeschieden werden.

Die filtrirte, intensiv roth gefärbte Lösung wird etwas concentrirt, mit Ätzkali zersetzt und hierauf mit Wasserdampf destillirt, um das unveränderte Chinolin zu entfernen. Der hinterbleibende harzige Rückstand wird nach dem Auswaschen in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und vorsichtig mit einer concentrirten Natriumacetatlösung fractionirt gefällt. Die ersten Abscheidungen sind dunkel gefärbt und harzig, während die späteren Fällungen

[1] Der platinirte Asbest, den ich verwendet habe, war durch inniges Vermischen von 100 Grm. Asbest und 80 Grm. Platinmohr dargestellt.

eine lichtgelbe Farbe besitzen. Diese letzteren werden nun wieder in Salzsäure gelöst und liefern beim Eindampfen eine noch dunklere Krystallmasse, die nach öfterem Umkrystallisiren endlich ein Salz liefert, welches mit Ammoniak zersetzt eine fast ungefärbte Substanz abscheidet, die mehrmals aus Alkohol krystallisirt, völlig rein wird und sich in grossen, glänzenden Blättchen abscheidet.

Die Substanz schmilzt bei 173° C. und zeigt in allen Eigenschaften völlige Übereinstimmung mit den Py_α—Py_α Dichinolyl. Die Analyse der getrockneten Substanz ergab Werthe, die mit der Formel $C_{18}H_{12}N_2$ vollkommen in Einklang stehen.

I. 0·2652 Grm. Substanz gaben 0·8195 Grm. Kohlensäure und 0·1143 Grm. Wasser.

II. 0·3100 Grm. Substanz gaben 29·8 CC. Stickstoff bei 13·8 C. und 735·5 Mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{18}H_{12}N_2$
C.....	84·27	—	84·37
H.....	4·78	—	4·67
N.....	—	10·95	10·96

Die Identität dieser aus Chinolin durch Vermittlung von Sauerstoff gewonnene Base, mit dem Py_α—Py_α Dichinolyl wurde unzweifelhaft durch den krystallographischen Vergleich der beiden Substanzen festgestellt. Herr Dr. Brezina hatte die Freundlichkeit, diese Untersuchung auszuführen, er theilt hierüber Folgendes mit.

Winkel		Rechnung (alt)	Neue Messung
cm	(001) (110)	77°55'	77°16'
cd	(001) ($\bar{2}$01)	79 17	79 44
mm^1	(110) ($\bar{1}$10)	75 38	75 59
dm^1	($\bar{2}$01) ($\bar{1}$10)	58 11	58 7

Die Übereinstimmung der gefundenen Winkelwerthe mit den früher berechneten beweist die Identität.

Die Ausbeute von Dichinolyl ist nicht günstig, sie beträgt circa 8%, da ein grosser Theil des Chinolins in eine rothbraune, harzige Masse verwandelt wird, aus welcher charakterisirbare Producte vorläufig nicht abgeschieden werden konnten.

Dass die Gegenwart von Sauerstoff bei der Bildung des Dichinolyls erforderlich ist, beweist der Umstand, dass beim Erhitzen des Gemisches von salzsaurem Chinolin und Chinolin in einer indifferenten Atmosphäre diese Substanz nicht entsteht, selbst dann nicht, wenn die Temperatur so hoch gesteigert wird, dass das salzsaure Chinolin zu destilliren beginnt.

Auch bei Behandlung von salzsaurem Chinolin mit Sauerstoff wird Dichinolyl, aber erst bei 250° gebildet. Bei Abwesenheit von Sauerstoff kann das Salz unverändert destillirt werden.

Nicht uninteressant dürfte die Thatsache sein, dass Spuren von Dichinolyl auch bei gewöhnlicher Temperatur durch Sauerstoff bei Gegenwart von Platinmohr entstehen können.

II. Einwirkung von Sauerstoff auf ein Gemisch von Chinolin und Anilin.

129 Grm. Chinolin werden in concentrirter Salzsäure gelöst, die eingedampfte Lösung in der früher beschriebenen Weise in der Retorte getrocknet und hierauf mit 93 Grm. trockenem, reinem Anilin gemischt und 25 Grm. platinirtem Asbest zugegeben. Diese Mischung wird während des Durchleitens eines schwachen Sauerstoffstromes anfänglich auf 160°, dann mehrere Stunden auf 175° und endlich auf 180° erhitzt. Die Masse hat nach dem Eintragen des Anilins eine gelbe Farbe angenommen, die allmälig in Rothgelb übergeht und am Schlusse der Einwirkung braunroth wird. Mit der Farbenwandlung tritt auch eine Veränderung der Consistenz des Gemisches ein. Dasselbe ist am Schlusse so zähflüssig, dass die Gasblasen nicht mehr durchstreichen können. Ist dieses Stadium erreicht, dann unterbricht man das Erhitzen und entleert die Retorte. Die Schmelze besitzt eine dunkle Farbe und zeigt Metallglanz, sie ist leicht in Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, löslich. Die

Lösung wird behufs Entfernung des platinirten Asbestes filtrirt, und dann bis zur Syrupsdicke eingeengt. Hierauf wird Ätzkalilösung zugegeben und im Dampfstrom destillirt. Dadurch wird eine kleine Menge von unverändertem Anilin und etwas Chinolin entfernt.

Das hinterbleibende, schmutziggelb gefärbte Harz wird in verdünnter Salzsäure gelöst. Durch vorsichtige Zugabe von Chlornatrium kann aus dieser Lösung eine schmierige, braunschwarz gefärbte Masse ausgefällt werden. Das Filtrat von dieser Ausscheidung ist nunmehr von hellrothgelber Farbe und scheidet auf Zusatz von Sodalösung eine Base ab. Diese Fällung wird nach dem Auswaschen mit Wasser wieder in verdünnter Salzsäure gelöst und hierauf eingedampft. Bei passender Concentration tritt nach dem Erkalten die Bildung einer röthlichgelb gefärbten Krystallmasse (*A*) ein. Diese besteht aus feinen Nadeln, die sich rasch vermehren und die Flüssigkeit breiig erstarren machen. *A* wird von der braungelb gefärbten Mutterlauge (*B*) durch Absaugen mittelst der Pumpe getrennt, letztere liefert beim weiteren Concentriren noch eine kleine Menge von *A*.

Die Ausscheidung *A* ist im Wasser leicht und mit intensiv gelbrother Farbe löslich, schwieriger ist sie in Alkohol und in concentrirter Salzsäure löslich. Zur weiteren Reinigung wird sie mehrmals aus siedender concentrirter Salzsäure umkrystallisirt. Dadurch erhält man schliesslich eine nahezu weisse, aus feinen, langen Krystallnadeln bestehende Ausscheidung, die nun in einer grösseren Menge Wasser gelöst und hierauf mit verdünntem Ammoniak versetzt wird. Durch Zusatz dieses Reagens wird die prächtig gelb gefärbte Lösung milchig getrübt und scheidet bei längerem Stehen eine gelblichweise, krystallinische Substanz ab, die in kaltem Wasser nahezu unlöslich ist. Diese so abgeschiedene Base wird, nachdem die Mutterlauge durch sorgfältiges Auswaschen entfernt ist, getrocknet und hierauf mehrmals aus Benzol, eventuell unter Zugabe von Thierkohle umkrystallisirt. In Benzol ist die Verbindung, welche, wie ich gleich vorausschicken will, als Paraamido-α-Phenylchinolin zu betrachten ist, sehr leicht in der Hitze löslich und krystallisirt aus der etwas eingeengten Lösung in fast farblosen glänzenden Krystallnadeln aus, die dem monoklinen Systeme angehören dürften.

Die Krystalle werden beim Liegen an der Luft matt und schon durch die Kohlensäure der Luft schwach röthlichgelb gefärbt.

Die Substanz ist, wie der Vergleich gezeigt hat, identisch mit der von Jellinek[1] beschriebenen Base, welche beim Erhitzen von salzsaurem Chinolin mit Anilin entsteht.

Das Paraamido-Phenylchinolin besitzt alle die von Jellinek beobachteten Eigenschaften, wie die Löslichkeit in heissem Wasser, die Destillationsfähigkeit etc. Der Schmelzpunkt wurde bei 138° C. (uncorr.) gefunden. Die Analyse der Verbindung ergab Werthe, die mit den für die Formel $C_{15}H_{12}N_2$ berechneten im Einklange stehen.

I. 0·2322 Grm. Substanz gaben 0·6956 Grm. Kohlensäure und 0·1133 Grm. Wasser.

II. 0·2230 Grm. Substanz gaben 26·5 CC. Stickstoff bei 26·4° C. und 741·6 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{15}H_{12}N_2$
C	81·70	—	81·81
H	5·42	—	5·45
N	—	12·82	12·72

Der Beschreibung, die Jellinek von seinem Amido-Phenylchinolin und von den Verbindungen desselben gibt, habe ich nur zuzufügen, dass diese Base sich nicht nur mit 2 Molekülen Salzsäure verbindet, sondern sich auch mit einem Molekül vereint. Erstere ist farblos, letztere hingegen gelb und besitzt ein ziemliches Färbevermögen für Seide, verhält sich demnach ähnlich dem Flavanilin, welches aber der gefärbten Seide eine grüne Fluorescenz ertheilt.

Die Verbindung ist isomer mit dem von W. v. Miller und F. Kinkelin[2] aus dem α-Phenylchinolin dargestellten Metaamido-α-Phenylchinolin und steht in nächster Beziehung zu dem vom O. Fischer[3] gewonnenen Flavanilin oder Paraamido-α-Phenyl-γ-Lepidin.

---

[1] Monatshefte für Chemie 1886, pag. 351.

[2] Berl. Ber. XVIII. 1900.

[3] Berl. Ber. XV. 1500, XVI 68, XVII 2625.

Die Ausbeute an Paraamido-α-Phenylchinolin nach der beschriebenen Methode ist günstig, sie beträgt 25—40% der Theoretischen. Die Ausbeute ist abhängig, wie es scheint, von der vollkommenen Entwässerung, von der Art des Erhitzens und von der Güte des platinirten Asbestes. Da ich grosse Quantitäten dieser Verbindung leicht darstellen konnte, so habe ich eine Reihe von Derivaten behufs genauerer Charakterisirung untersucht und habe die Constitution dieses Körpers ermittelt.

Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid.

Man erhält aus dem Paraamido-α-Phenylchinolin mit Leichtigkeit und in quantitativer Ausbeute ein Acetylproduct, wenn man eine Lösung dieses Körpers in Essigsäure-Anhydrid während einiger Zeit im Sieden erhält. Nach dem Erkalten scheidet sich die Verbindung in farblosen Nadeln ab, die von dem Überschusse des Anhydrids durch Absaugen getrennt werden können. Nach dem Umkrystallisiren der Rohausscheidung aus Alkohol wird das Acetylproduct in glänzenden, anscheinend rhombischen Krystallblättchen erhalten, die beim Trocknen opak werden. Der Schmelzpunkt der getrockneten Substanz liegt bei 189° C. (uncorr.).

Die Analyse zeigt, dass der Ersatz eines H durch Acetyl stattgefunden hat.

0·2311 Grm. Substanz gaben 0·6597 Grm. Kohlensäure und 0·1154 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_{15}H_{11}N_2(C_2H_3O)$
C.....78·85	77·86
H ..... 5·54	5·34

Aus dem Paraamido-α-Phenylchinolin lässt sich leicht durch die

Einwirkung von Kaliumnitrit

ein Oxyproduct $C_{15}H_{10}N—OH$ gewinnen.

Die Darstellung dieses Körpers wurde in der von O. Fischer[1] beschriebenen und gelegentlich der Darstellung des Flavenols in Anwendung gebrachten Methode vorgenommen.

[1] Sitzungsberichte d. k. bayer. Akad. 1885, pag. 333.

Obzwar bei dieser Reaction über 90% der theoretischen Ausbeute an Oxyproduct gewonnen werden, so entstehen doch constant in kleinen Mengen zwei Verbindungen, die als Nitro-Paraoxy-α-Phenylchinolin und als Dioxy-α-Phenylchinolin zu betrachten sind, und welche von dem Oxyproduct getrennt werden müssen. Die Darstellung und Trennung der drei Producte habe ich in folgender Weise bewerkstelligt.

Der Lösung der Base in einer etwas grösseren Menge Salzsäure, als 2 Moleküle erfordern würden, wird die wässerige Lösung von einem Molekül Kaliumnitrit in kleinen Partien zugegeben. Auch hier ist wie bei der Darstellung des Flavenols ein Hellerwerden der Farbe der Flüssigkeit zu beobachten. Nachdem alles Kaliumnitrit eingetragen ist, wird durch Einleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes der Überschuss der freien salpetrigen Säure verdrängt, und wird die Flüssigkeit, nachdem ihr noch etwas concentrirte Salzsäure zugesetzt wurde, rasch aufgekocht. Unter lebhaftem Aufschäumen entweicht Stickstoff und findet die Abscheidung von Spuren einer harzigen Substanz statt, von welcher die Lösung noch heiss filtrirt wird. Das Filtrat wird mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge solange versetzt, bis der anfänglich ausfallende Niederschlag wieder gelöst ist. Nach dem Erkalten wird die hellgelb gefärbte Lösung, in der meist kleine, glänzende Kryställchen suspendirt sind, mit Äther ausgeschüttelt. Dieses Lösungsmittel entfernt das Dioxy-Phenylchinolin (*a*), welches auffallenderweise in Kalilauge nicht löslich ist. Die ausgeschüttelte Flüssigkeit wird am Wasserbade zur Vertreibung des Äthers erwärmt und dann in der Kochhitze mit Kohlensäure gesättigt. Hiedurch tritt die Abscheidung einer farblosen, krystallinischen Substanz (*b*) ein, die als Paraoxy-α-Phenylchinolin zu bezeichnen ist. Sie wird nach dem Erkalten filtrirt und gewaschen. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich beim Neutralisiren mit Essigsäure das Nitroproduct (*c*) ab, welches zweckmässigerweise auch mit Äther ausgeschüttelt wird.

Untersuchung von (a).

Die Substanz (a) enthält noch eine kleine Quantität von (b), da die Kaliumverbindung dieses Körpers etwas zersetzlich ist.

Behufs Reinigung wird der krystallinische Rückstand aus einer kleinen Retorte destillirt, das erstarrte Destillat in Benzol, dem etwas Ligroin zugesetzt, aufgelöst. (b) wird von diesem Lösungsmittel nicht aufgenommen und kann durch Filtriren abgetrennt werden. Nach dem Abdunsten der Flüssigkeit hinterbleibt das Dioxyproduct als eine fast farblose, blättrig krystallisirte Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in reinem Zustande erhalten wird.

Das Dioxy-α-Phenylchinolin stellt so dargestellt ein Aggregat von prächtig glänzenden, farblosen, prismatischen Nadeln dar. Es ist im Wasser unlöslich, leicht aber wird es von Benzol, Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton aufgenommen. Ligroin löst die Verbindung erst bei der Siedehitze. Die Substanz ist unzersetzt flüchtig. Der Schmelzpunkt wurde bei 114° C. (uncorr.) gefunden. Die im Bayonettrohr mit Bleichromat ausgeführte Verbrennung ergab Werthe, aus welchen die Formel $C_{15}N_{11}NO_2$ berechnet wurde.

I. 0·2700 Grm. Substanz gaben 0·7483 Grm Kohlensäure und 0·1196 Grm. Wasser

II. 0·2676 Grm. Substanz gaben 0·7420 Grm. Kohlensäure und 0·1041 Grm. Wasser.

III. 0·2848 Grm. Substanz gaben 16 CC. Stickstoff bei 17·7° C. und 743·2 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$C_{15}H_{11}NO_2$
C	75·58	75·62	—	75·94
H	4·94	4·32	—	4·64
N	—	—	6·35	5·90

Diese Formel konnte bestätigt werden durch die Bestimmung der Dampfdichte. Dieselbe wurde nach der von V. Meyer angegebenen Methode im Bleibade vorgenommen.

0·0373 Grm. Substanz verdrängten 3·8 CC. Luft bei 18·9° C. und 749·9 Mm.

Daraus berechnet sich das Moleculargewicht

	Theoretisch
M zu 242·5	237

Die kleine Quantität von Dioxy-Phenylchinolin, die ich gesammelt habe, ermöglichte nur die Feststellung, dass diese Substanz von α-Phenylchinolin derivirt.

Unterwirft man ein Gemisch dieses Dioxy-Phenylchinolins mit Zinkstaub der trockenen Destillation, so erhält man ein Product, welches nach passender Reinigung den Schmelzpunkt von 82° C. zeigt (α-Phenylchinolin schmilzt bei 83). Weiters wurde es mit folgenden Resultaten der Analyse unterworfen.

0·2470 Grm. Substanz gaben 0·7945 Grm. Kohlensäure und 0·1256 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{15}H_{11}N$
C	87·72	87·80
H	5·65	5·36

Die gefundenen Zahlen beweisen die Identität des, aus dem Dioxy-Phenylchinolin erhaltenen Reductionsproductes mit α-Phenylchinolin. Um die letzten Zweifel zu beseitigen, habe ich einen Theil desselben mit Chromsäure oxydirt und wirklich die bei 157° C. schmelzende Chinaldinsäure erhalten. Das aus dem Paraamido-α-Phenylchinolin entstehende Dioxyproduct ist nach den gewonnenen Resultaten als Derivat des α-Phenylchinolins zu bezeichnen, leider konnte eine Bestimmung der Stellung der Hydroxylgruppen wegen Mangel an Material nicht durchgeführt werden.

Untersuchung von (b).

Die Verbindung (b) wird zur weiteren Reinigung nochmals in verdünnter Kalilauge gelöst und wieder mit Kohlensäure in der Siedehitze abgeschieden. Die Ausscheidung wird, nachdem sie getrocknet ist, öfters aus Alkohol umkrystallisirt.

So dargestellt bildet das Paraoxy-α-Phenylchinolin eine lockere Masse von farblosen, feinen, glanzlosen, monoklinen Krystallnadeln, welche in kaltem und heissem Wasser nicht, leicht aber in siedendem Benzol, Xylol, Alkohol löslich sind. Salzsäure sowie Kalilauge nehmen die Verbindung leicht und mit gelber Farbe auf. Beim Erhitzen verflüchtigt sich die Sub-

stanz, erleidet aber Zersetzung. Unverändert lässt sich das Oxyproduct nur bei vermindertem (62 Mm.) Druck destilliren. Der Schmelzpunkt liegt bei 237—238° C. (uncorr.). Die Analyse ergab Werthe, die mit den für die Formel $C_{15}H_{11}NO$ berechneten vollkommen übereinstimmten.

I. 0·2697 Grm. Substanz gaben 0·8058 Grm. Kohlensäure und 0·1234 Grm. Wasser.

II. 0·3826 Grm. Substanz gaben 22·5 CC. Stickstoff bei 26·1° C. und 745·6 Mm.

In 100 Theilen:

I	II	$C_{15}H_{10}NOH$
C.....81·48	—	81·44
O..... 5·08	—	4·97
N..... —	6·39	6·33

Die Richtigkeit der gegebenen Formel wurde durch die Untersuchung einer Anzahl von Derivaten controlirt.

Salzsaures Paraoxy-α-Phenylchinolin. Diese Verbindung wird durch Auflösen der Base in heisser, mässig verdünnter Salzsäure erzeugt. Sie scheidet sich beim allmäligen Abkühlen in kleinen, haarförmigen Kryställchen aus, welche eine citronengelbe Farbe besitzen. Die Substanz ist in Wasser ohne Zersetzung zu erleiden, löslich.

Die Chlorbestimmung in der bei 100° getrockneten Verbindung ergab:

0·3480 Grm. Substanz gaben 0·1944 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	$C_{15}H_{10}NOH + HCl$
Cl.....13·83	13·78

Die lufttrockene Substanz enthält, wie die Krystallwasserbestimmung zeigt, 2 Moleküle Wasser.

0·4018 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0538 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_{15}H_{10}NOH + HCl + 2H_2O$
H_2O.....13·38	12·26

Platindoppelverbindung. Dieselbe wird in goldgelben, krystallwasserfreien, schwach glänzenden, dünnen Blättchen erhalten, wenn eine Lösung des Paraoxy-α-Phenylchinolin in Salzsäure mit Platinchlorid versetzt und langsam erkalten gelassen wird.

Die Analyse der bei 105° C. getrockneten Verbindung ergab:

I. 0·5107 Grm. Substanz gaben 0·1152 Grm. Platin.
II. 0·3432 Grm. Substanz gaben 0·3520 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	$2(C_{15}H_{11}NO+HCl)+PtCl_4$
Pt	22·55	—	22·83
Cl	—	25·37	25·01

Acetylproduct. Wird ein Gemisch von gleichen Theilen Oxy-Phenylchinolin und geschmolzenem Natriumacetat mit 5 Theilen Essigsäure-Anhydrid längere Zeit im Sieden erhalten, so entsteht eine Acetylverbindung, welche sich nach beendigter Reaction durch Wasser abscheiden lässt. Die rohe Ausscheidung wird durch öfteres Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt. Das Acetylproduct ist eine prächtige, in grossen, perlmutterartig glänzenden, farblosen, dünnen, rhombischen Tafeln krystallisirende Verbindung, die in Äther, Benzol, Essigäther und dergleichen leicht löslich ist. Der Schmelzpunkt dieser nicht unzersetzt flüchtigen Verbindung liegt bei 123° C. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0·2713 Grm. Substanz gaben 0·7717 Grm. Kohlensäure und 0·1189 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_{15}H_{10}NO.C_2H_3O$
C	77·57	77·56
H	4·86	4·94

Die Constitution des Oxyproductes, respective der Amidverbindung ergibt sich aus den folgenden Reactionen.

Oxydation des Oxy-Phenylchinolins.

Wird das in verdünnter Schwefelsäure gelöste Oxyproduct mit der Lösung einer etwas grösseren Menge Chromsäure als die Gleichung

$$\underbrace{3C_{15}H_{11}NO}_{\text{Oxyphenyl-chinolin}} + 26\,CrO_3 = \underbrace{3C_{10}H_7NO_2}_{\text{Chinolin-carbonsäure}} + 15CO_2 + 6H_2O + 13Cr_2O_3$$

erfordert, versetzt und längere Zeit erhitzt, so wird Chinaldinsäure in reichlicher Quantität gebildet.

Die Gewinnung dieser Säure kann auf sehr einfache Art bewerkstelligt werden, wenn nach beendeter Oxydation die stark sauere Flüssigkeit mit Ammoniak in der Siedehitze neutralisirt wird. Das Filtrat vom Chromoxydhydrat scheidet bei gehöriger Concentration die gesammte Menge der Chinaldinsäure als solche ab. (Das Ammonsalz der Chinaldinsäure besitzt nämlich dieselbe Eigenschaft wie das Ammonsalz der Chinchoninsäure und zerlegt sich schon in wässeriger Lösung bei höherer Temperatur.) Dieselbe kann aus der getrockneten Salzmasse durch Extraction mittelst Alkohol leicht gewonnen werden. Nach dem Abdunsten desselben hinterbleibt sie in fast reinem Zustande und kann am schnellsten durch Umkrystallisiren aus Benzol rein dargestellt werden.

Die Identität des Oxydationsproductes des Oxyphenylchinolins mit Chinaldinsäure geht durch den Schmelzpunkt, der zu 157° C. gefunden wurde, durch die rothe Eisenreaction und durch den krystallographischen Vergleich der Platindoppelverbindungen hervor. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab:

I. 0·2727 Grm. Substanz gaben 0·6935 Grm. Kohlensäure und 0·1039 Grm. Wasser.

II. 0·2740 Grm. Substanz gaben 20·1 CC. Stickstoff bei 21·4° C. und 737·9 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_7NO_2$
C	69·35	—	69·36
H	4·22	—	4·04
N	—	8·07	8·09

Aus einem Theile der Säure habe ich das Platindoppelsalz hergestellt, welches von Herrn Dr. Brezina krystallographisch untersucht wurde.

Er theilt hierüber Folgendes mit:

Winkel		Rechnung (alt)	Messung (neu)
$a\,p$	(100) (111)	46° 0'	45°53'
$p\,q$	(111) ($\bar{1}$11)	90 27	90 36
$a\,s$	(100) (1$\bar{1}$1)	54 11	54 16
$p\,s$	(111) (1$\bar{1}$1)	75 47	76 8

In den seinerzeit gegebenen Elementen ist zu schreiben $\eta = 76°\,54'$ statt $75°\,54'$. Mit Zuziehung der später gewonnenen Krystalle dieser Substanz leiten sich folgende genauere Elemente ab:

$$a : b : c = 0{\cdot}84195 : 1 : 1{\cdot}3406$$
$$\xi = 86°\,25{\cdot}8' ; \eta = 77°\,22{\cdot}9' ; \zeta = 96°\,1{\cdot}0'$$

oder nach Umdrehung um die Z-Axe:

$$a : b : c = 0{\cdot}84195 : 1 : 1{\cdot}3406$$
$$\xi = 93°\,34{\cdot}2' , \eta = 102°\,37{\cdot}1' ; \zeta = 96°\,1{\cdot}0'$$

wobei dann die folgenden Formenbezeichnungen gelten:

$$a\,(100), b\,(010), m\,(1\bar{1}0), p\,(\bar{1}\bar{1}1), q\,(1\bar{1}1), s\,(\bar{1}11), t\,(111)$$

Aus der Übereinstimmung der gefundenen Werthe mit den früher berechneten geht die Identität hervor.

War durch das Ergebniss der Oxydation die Stellung des Phenyls im Chinolinring sicher gestellt, so habe ich doch einen weiteren Beweis für die Richtigkeit gesucht und konnte durch die

Reduction mit Zinkstaub

bei hoher Temperatur wirklich das α-Phenylchinolin erhalten. Man gewinnt die Substanz in nahezu theoretischer Ausbeute, wenn ein Gemisch des Oxyproductes mit der 15fachen Menge

Zinkstaub im Rohre allmälig erhitzt wird. Das Rohdestillat wird durch Verwandlung in das salzsaure Salz, durch Umdestilliren der wieder abgeschiedenen Base und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Verbindung wurde zu 83·5° C. gefunden. Die Analyse ergab:

0·2968 Grm. Substanz gaben 0·9536 Grm. Kohlensäure und 0·1463 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{15}H_{11}N$
C	87·62	87·80
H	5·47	5·36

Es erübrigte nun noch die Stellung der OH-Gruppe im Oxy-α-Phenylchinolin, beziehungsweise die Stellung der NH_2-Gruppe im Amido-α-Phenylchinolin zu ermitteln.

Zur Beantwortung dieser Fragen musste ein Umweg eingeschlagen werden, da weder die Oxydation mit Chromsäure, noch die diesbezüglichen Versuche mit anderen Oxydationsmitteln ein positives Resultat ergaben. Ich habe daher zunächst durch die

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff

ein Hydroproduct zu gewinnen gesucht. In der That erfolgt die Bildung eines solchen Körpers sehr glatt, wenn zu der Lösung des Oxy — α-Phenylchinolins in concentrirter Salzsäure die, von der Gleichung

$$C_{15}H_{11}NO + 2Sn + 4HCl = C_{15}H_{15}N + 2SnCl_2$$

geforderte Menge Zinn eingetragen wird.

Die Auflösung des Zinns erfolgt sehr langsam und es ist ein tagelanges Erhitzen nothwendig, um die Reduction zu vollenden. Am Schlusse der Einwirkung ist die anfänglich gelb gefärbte Lösung entfärbt und scheidet schon beim Abkühlen eine reichliche Menge einer krystallinischen, weissen Masse aus, die nicht etwa die Zinndoppelverbindung des Reductionsproductes ist, sondern die Salzsäureverbindung des hydrirten Oxyproductes

darstellt. Diese Ausscheidung kann ihrer Schwerlöslichkeit wegen durch Waschen von der Hauptmenge des Zinnchlorürs befreit werden. (Das Filtrat liefert beim Einengen noch eine kleine Quantität des Reductionsproductes). Die Reindarstellung der Salzsäureverbindung gelingt nicht durch Umkrystallisiren, weil durch das Abdampfen der zur Lösung nothwendigen Flüssigkeitsmengen eine partielle Zersetzung eintritt. Zweckmässig ist es, die Salzsäureverbindung in Wasser zu vertheilen und durch Zugabe von Magnesiumcarbonat zu zersetzen. Die so abgeschiedene Hydrobase wird mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen desselben hinterbleibt ein farbloser Syrup, des erst nach längerer Zeit zu einem krystallinischen Magma erstarrt. Dasselbe ist in Wasser kaum, etwas in heisser Sodalösung löslich. Die Substanz löst sich in Kalilauge, Äther, Alkohol und Benzol, scheidet sich aber aus diesen Lösungen nicht krystallinisch aus. Desswegen habe ich auf die Analyse der freien Hydrobase verzichtet und habe den Syrup gleich wieder in die Salzsäureverbindung umgewandelt. Zu diesem Zwecke wurde er in verdünntem Alkohol gelöst und mit concentrirter Salzsäure versetzt. Sofort beginnt die Abscheidung eines Krystallmehles, welches aus weissen, glasglänzenden, prismatischen Krystallen besteht. Die Verbindung löst sich nur schwierig im Wasser beim Erwärmen auf. Die Lösung derselben gibt mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Farbenreaction, beim längeren Stehen dieser Flüssigkeit scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag aus. Salpetersäure färbt sie anfänglich rothviolett, beim Stehen geht die Farbe in braunroth über. Silbernitrat, Platinchlorid, Goldchlorid werden durch die Lösung des Hydroproductes zum Theil reducirt. Die Verbindung ist in Bezug auf ihre physiologische Wirkung nicht uninteressant und es soll über diese vorläufig noch nicht abgeschlossene Untersuchung seinerzeit berichtet werden. Die Analyse der im Wasserstoffstrom bei 100° getrockneten Verbindung ergab:

I. 0·3598 Grm. Substanz gaben 0·9048 Grm. Kohlensäure und 0·2013 Grm. Wasser.

II. 0·4850 Grm. Substanz gaben 0·2683 Grm. Chlorsilber.

III. 0·4425 Grm. Substanz gaben 20·5 CC, Stickstoff bei 17·2° CC. und 753·8 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$C_{15}H_{15}NO+HCl$
C	68·86	—	—	68·87
H	6·21	—	—	6·11
Cl	—	13·68	—	13·37
N	—	—	5·32	5·35

Die gefundenen Zahlen zeigen, dass das Oxy-α-Phenylchinolin gleich den meisten Chinolinderivaten 4 Wasserstoffatome addirt und ein, als Tetrahydro-Oxy-α-Phenylchinolin aufzufassendes Hydroproduct gibt.

Doppelverbindungen mit den Metallchloriden konnten nicht gewonnen werden. Ich habe das Hydroproduct hergestellt, um durch Oxydation die Stellung der Hydroxylgruppe zu ermitteln; denn durch Oxydation dieser Substanz ist es wahrscheinlich, dass eine Zerstörung des Pyridinringes eintritt. Diese Voraussetzung hat der Versuch bestätigt und ich konnte durch die

Oxydation mit schmelzendem Kali

leicht eine Oxybenzoësäure erhalten, durch welche die Stellungsfrage endgiltig entschieden wurde.

Das Verschmelzen des Hydroproductes mit Kali gelingt nicht leicht, und man muss folgendes Verfahren befolgen, um gute Ausbeuten zu erzielen. Ein Theil des syrupösen Hydroproductes wird mit der 20fachen Menge Ätzkali und einer kleinen Menge Wasser im Silbertiegel erhitzt. Anfangs löst sich die Substanz, scheidet sich aber wieder bei zunehmender Concentration ab.

Man muss die Temperatur sehr hoch, aber mit Vorsicht steigern, bis Reaction erfolgt. Dann entweicht Wasserstoff und Ammoniak, die Schmelze schäumt lebhaft auf und man muss rasch die Temperatur mässigen, damit nicht Verkohlung eintritt. Wenn der Schaum einzusinken beginnt, erhitzt man wieder und setzt dies solange fort, bis eine herausgenommene Probe beim Ansäuern mit Schwefelsäure nur eine unbedeutende Menge von humösen Flocken abscheidet. Hierauf wird die Schmelze in Wasser gelöst mit Schwefelsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Derselbe entzieht der Flüssigkeit das in Lösung befindliche Oxydationsproduct. Der nach dem Verjagen des Äthers

bleibende krystallinische Rückstand wird in Wasser gelöst und durch Zugabe von Bleizucker gereinigt. Das entbleite Filtrat liefert nach dem Abdampfen eine Säure, die nach entsprechender Reinigung in schönen, wasserhältigen Krystallen erhalten wurde, und die leicht als Paraoxybenzoësäure erkannt werden konnte. Der Schmelzpunkt der getrockneten Säure wurde zu 209° C. (uncorr.) gefunden. (Paraoxybenzoësäure schmilzt bei 210.) Eisenchlorid gab die der Paraxybenzoësäure eigenthümliche Farbenreaction.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Säure ergab Werthe, die mit den für Paraoxybenzoë berechneten vollkommen übereinstimmten.

0·2125 Grm. Substanz gaben 0·4729 Grm. Kohlensäure und 0·0865 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_7H_6O_3$
C	60·69	60·86
H	4·52	4·34

Die Krystallwasserbestimmung lieferte folgendes Resultat:

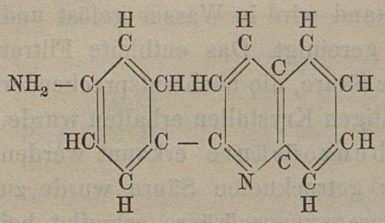
0·3026 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0350 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

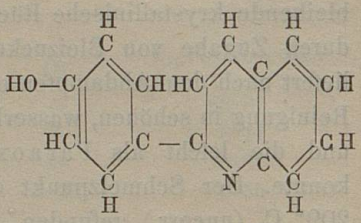
		$C_7H_6O_3+H_2O$
H_2O	11·56	11·53

Die Ausbeute an Paraoxybenzoësäure aus dem Hydroproduct ist eine befriedigende. Ich habe, um die letzten Identitätszweifel zu beseitigen, einen Theil der Säure mit Kalk gemischt der Destillation unterworfen und hiebei Phenol gewonnen, welches an seinem Geruch und an der Eisenreaction zu erkennen war. Durch die Entstehung der Paraoxybenzoësäure aus dem Hydroxy-Phenylchinolin ist die Para-Stellung der Hydroxylgruppe festgestellt. Durch das Ergebniss der Oxydation des Oxy-Phenylchinolins mit Chromsäure und durch die Reduction mit Zinkstaub ist die α-Stellung des Phenyls im Chinolinkern bewiesen.

Die folgenden Formelbilder bringen daher die Constitution des Para-Oxy-α-Phenylchinolins und des Paraamido-α-Phenylchinolins zum Ausdrucke.



Paramido-α-Phenylchinolin.



Paraoxy-α-Phenylchinolin.

Untersuchung von (c).

(c) ist das Nitroproduct des Paraoxy-α-Phenylchinolins. Man reinigt es durch die Natriumverbindung. Es löst sich leicht im Wasser, dem etwas kohlensaures Natron zugesetzt ist und man entfernt dadurch eine kleine Menge des Oxy-Phenylchinolins, welche das Nitroproduct begleitet.

Aus der Lösung des Natronsalzes wird die Substanz durch Zugabe einer Säure abgeschieden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren dieser Ausscheidung aus Alkohol erhält man das Nitroproduct als ein Haufwerk von matten, mikroskopischen, citronengelben Krystallblättchen. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, wird aber ziemlich leicht von Alkohol, Äther und Essigäther aufgenommen. Es ist nicht destillirbar und schmilzt bei 151° C. Die Analyse ergab Zahlen, aus welchen hervorgeht, dass die Substanz ein Mononitroproduct des Para-Oxy-α-Phenylchinolins ist.

0·3220 Grm. Substanz gaben 0·7988 Grm. Kohlensäure und 0·1230 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{15}H_{10}N_2O_3$
C.....	67·65	67·70
H.....	4·25	3·75

Die verfügbare Menge des Nitroproductes war zu gering, um Versuche anzustellen, welche die Stellung der Nitrogruppe erwiesen hätten.

Die Unterschiede in den Eigenschaften der Derivate des α-Phenylchinolins und des α-Phenyl-γ-Methylchinolins soll durch die folgende Zusammenstellung besonders hervorgehoben werden:

	Paraverbindung des α-Phenylchinolins	Metaverdung des α-Phenylchinolins	Paraverbindung des α-Phenyl-γ-Methylchinolins
Amidoverbindung schmilzt bei	138° C.	120° C.	97° C.
Nitroverbindung schmilzt bei	—	124	—
Acetylproduct der Amidoverbindung schmilzt bei	189	—	162—163
Oxyproduct schmilzt bei	237—238	156	238
Acetylproduct des Oxyproductes schmilzt bei	123	—	128—129
Oxyproduct liefert bei der Reduction	α-Phenylchinolin	α-Phenylchinolin	α-Phenylen-γ-Methylchinolin
Oxyproduct liefert bei Oxydation	Chinaldinsäure	—	γ-Lepidin-α-carbonsäure
Tetrahydrooxyproduct liefert bei Oxydation	Paraoxybenzoesäure	—	—

Untersuchung von B.

Die Mutterlaugen *B*, aus welchen kein Amidophenylchinolin mehr abzuscheiden war, wurden mit den gleichartigen Rückständen von der Reinigung des Paraamido-α-Phenylchinolins vereint und durch Ammoniak zersetzt. Dadurch findet die Abscheidung eines bräunlichgelb gefärbten harzigen Productes statt, das mit Äther ausgeschüttelt wurde. Der hinterbleibende Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung liefert beim Destilliren für sich eine ölige, röthlichgelb gefärbte Masse, die beim Abkühlen zu einem durchsichtigen Firniss erhärtet. Derselbe ist in Salzsäure mit intensiv rother Farbe löslich und kann durch wiederholtes Destilliren (nach der Zersetzung und Ausschüttelung mit Äther) in Form eines lichtgelb gefärbten Harzes erhalten werden, das in absolutem Äther gelöst, beim längeren Stehen eine gelbliche Krystallmasse abscheidet. Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle zeigen nach passender Reinigung (wiederholtes Umkrystallisiren) einen Schmelzpunkt von 143 bis 145° C. Die Substanz besitzt, wie die Analyse zeigt, die

Zusammensetzung des Dichinolyls, ist aber mit keinem bisher beschriebenen Producte dieser Art identisch.

0·2872 Grm. Substanz gaben 0·8878 Grm. Kohlensäure und 0·1225 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{18}H_{12}N_2$
C.....	84·30	84·37
H.....	4·70	4·67.

Dieses Dichinolyl war der einzige Körper, welcher in nicht unerheblicher Menge aus den Mutterlaugen B zu isoliren war.

Aus den harzigen Producten, die bei der Einwirkung des Sauerstoffs auf das Gemisch von salzsaurem Chinolin und Anilin entstehen, konnten bis nun keine Substanzen gewonnen werden, die einen Schluss auf die Structur derselben zuliessen.

Die Constitution dieses neben Paraamido-α-Phenylchinolin entstandenen Dichinolyls ergibt sich durch die in der Folge beschriebenen Versuche.

W. v. Miller und F. Kinkelin[1] haben aus dem Metaamido-α-Phenylchinolin mittelst der Skraup'schen Reaction zwei Verbindungen ($C_{18}H_{12}N_2$) gewonnen, die als Py_α-B_3-Dichinolyle anzusprechen sind.

Das grosse Interesse, welches die Dichinolyle der Alkaloidfrage wegen in Anspruch nehmen, veranlasste mich, das Paraamido-α-Phenylchinolin auch in dieser Richtung zu untersuchen, da aus demselben bei gleicher Behandlungsweise ein Py_α-B_3-Dichinolyl zu gewärtigen war.

Es gelingt leicht, ein solches Product darzustellen durch die

Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure

bei Gegenwart von Nitrobenzol. Die Umwandlung des äusserst reactionsfähigen Paraamido-α-Phenylchinolin in Dichinolyl vollzieht sich aber auch bei Behandlung eines Gemisches aus Amidobase, Schwefelsäure, Glycerin und Platinmohr mit Sauerstoff, nur sind die Ausbeuten weniger günstig, da in diesem Falle das Ende der Reaction schlecht zu beobachten ist.

Behufs Darstellung habe ich ein Gsmisch von 20 Grm. Paraamido-α-Phenylchinolin, 20 Grm. Glycerin, 40 Grm. Schwefel-

[1] Berl. Ber. XVIII, pag. 1900.

säure und 5 Grm. Nitrobenzol solange auf 180° C. erhitzt, bis die anfänglich lebhaft aufschäumende Flüssigkeit in ruhiges Sieden gekommen war. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gelöst, von ausgeschiedenen humösen Flocken filtrirt. Das mit Sodalösung neutralisirte Filtrat wurde zu wiederholten Malen mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdunsten einen Rückstand, der zumeist krystallinisch erstarrt. Derselbe wird durch Auflösen in Salzsäure in das Chlorat verwandelt, welches öfters umkrystallisirt wird. Aus der so gereinigten Verbindung scheidet Ammoniak eine fast farblose krystallinische Substanz ab. Dieselbe wird nach dem Trocknen mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so das Dichinolyl, welches identisch mit der vorhin beschriebenen, aus B dargestellten Substanz ist, als eine blättrige Masse, die in Benzol, Alkohol, Xyolol leicht, etwas schwieriger in Äther löslich ist. Es ist unzersetzt flüchtig und schmilzt bei 144° C. (uncorr.). Bei der Analyse wurden Werthe erhalten, aus welchen die Formel $C_{18}H_{12}N_2$ abgeleitet wurde.

I. 0·2234 Grm. Substanz gaben 0·6903 Grm. Kohlensäure und 0·0949 Grm. Wasser.

II. 0·2636 Grm. Substanz gaben 26·8 CC. Stickstoff bei 24·7° C. und 744 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{18}H_{12}N_2$
C	84·34	—	84·37
H	4·72	—	4·67
N	—	11·11	10·96

Besonders schön ausgebildete Krystalle des Py_α-B_4-Dichinolyls können erhalten werden, wenn eine mässig concentrirte alkoholische Lösung desselben bei niederer Temperatur abdunsten gelassen wird. Es scheiden sich dann grosse, farblose, zu Drusen verwachsene Tafeln ab, die Fettglanz besitzen. Herr Dr. Brezina war so freundlich, eine krystallographische Untersuchung auszuführen und theilt über dieselbe Folgendes mit:

Krystallsystem: Monoklin.

Elemente: $a : b : c = 1·3685 : 1 : 2·3778$.

$\eta = 102°54'$.

Formen: a (100), c (001), n (210), m (110), p (221).

Winkel:

Flächen		Rechnung	Messung
$a\,c$	(100).(001)	77°6'	77°22'
$a\,p$	(100).(221)	—	52 1
$c\,p$	(001).(221)	—	72 48
$p\,p'$	(221).($2\bar{2}1$)	—	100 57

Die gegebene Formel wurde bestätigt durch die Untersuchung einer Reihe von Derivaten.

Platindoppelverbindung. Dieselbe scheidet sich als mikrokrystallinisches, glanzloses, gelblichweisses Pulver bei Zugabe von Platinchlorid zu einer Lösung des Dichinolyls in Salzsäure aus. Die Verbindung ist wasserfrei und nahezu unlöslich.

Die Analyse ergab:

I. 0·5018 Grm. Substanz gaben 0·1452 Grm. Platin.
II. 0·3241 Grm. Substanz gaben 0·4227 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{18}H_{12}N_2+2HCl+PtCl_4$
Pt.....	39·24	—	29·21
Cl.....	—	32·26	32·01

Monojodmethylat. Das Py_α-B_4-Dichinolyl besitzt wie das Py_α-B_3, und das Py_α-Py_α-Dichinolyl die Eigenschaft Jodmethyl zu addiren, und zwar findet nur die Aufnahme eines Moleküls statt, wenn die Substanz mit einem Überschuss des Jodides im Rohre auf 120° C. erhitzt wird. Das Additionsproduct ist selbst in siedendem Wasser schwer löslich und scheidet sich desshalb in hellgelb gefärbten, kleinen, schwachglänzenden Krystallnadeln beim Abkühlen der farblosen Lösung aus. Es enthält Krystallwasser und schmilzt bei 231—232° C. Beim Schmelzen findet theilweise Zersetzung statt. Eine Jodbestimmung in der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz ergab:

0·3094 Grm. Substanz gaben 0·1773 Grm. Jodsilber.

In 100 Theilen:

	$C_{18}H_{12}N_2 + CH_3J$
J..... 30·97	31·90.

Die Wasserbestimmung ergab:

0·3228 Grm. Substanz verloren über Schwefelsäure 0·0134 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_{18}H_{12}N_2+CH_3J+H_2O$
H_2O..... 4·15	4·32.

Monosulfosäure. Wird das Py_α-B_4-Dichinolyl mit der fünffachen Menge Vitriolöl längere Zeit auf 160° — 180° C. erhitzt, so tritt, wie dies bei der Untersuchung des Py_α-Py_α-Dichinolyl gezeigt wurde[1] die Bildung von Sulfosäuren ein.

Das Erhitzen muss so lange fortgesetzt werden, bis eine herausgenommene Probe beim Neutralisiren mit Kalilauge keine Abscheidung von unzersetztem Dichinolyl liefert. Erst dann wird die Reactionsmasse mit einer grösseren Menge Wasser verdünnt und stehen gelassen. Es scheidet sich nun ein sandiges, schwach bräunlichgelb gefärbtes Krystallpulver ab, welches in Wasser nahezu unlöslich ist. Dieses Product wird zur weiteren Reinigung in Ammoniak gelöst, entfärbt, und mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Die Monosulfosäure ist nur in verdünnten Alkalien löslich und bildet ein kreidiges, weisses Pulver, welches erst bei sehr hoher Temperatur unter totaler Zersetzung schmilzt.

Eine Schwefelbestimmung in der geringsten Substanz zeigt, dass die Säure eine SHO_3-Gruppe enthält.

0·5455 Grm. Substanz gaben 0·3491 Grm. Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	$(C_{18}H_{11}N_2SHO_3)$
S..... 9·46	9·52.

In der sehr schwefelsäurereichen Mutterlauge von der Rohausscheidung der Monosulfosäure ist noch eine zweite Substanz gelöst, die in der, von mir und Gläser angegebenen Weise dargestellt wurde. Dieses Product ist eine Disulfosäure. Die Quantitäten, die ich erhalten konnte, waren aber zu gering, um eine weitere Untersuchung auszuführen.

[1] Weidel und Gläser, Monatshefte f. Chem. 1886, pag. 308.

α-Oxy-Py_α-B_4-Dichinolyl. Die Monosulfosäure liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 220° C. ein entsprechendes Oxyproduct, dessen Abscheidung aus der im Wasser gelösten Kalischmelze durch Einleiten von Kohlensäure bewerkstelligt wurde. Nach wiederholtem Umkrystallisiren dieser Rohausscheidung aus Alkohol wird das Oxyproduct in Form eines weissen, glanzlosen Krystallpulvers erhalten, welches bei 186° bis 187° C. schmilzt. Es ist in Benzol und Alkohol in der Siedehitze sehr leicht löslich.

Die Analyse ergab:

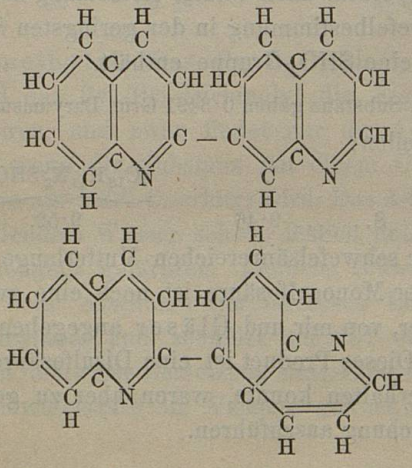
I. 0·2789 Grm. Substanz gaben 0·8104 Grm. Kohlensäure und 0·1142 Grm. Wasser.

II. 0·3412 Grm. Substanz gaben 31·8 CC. Stickstoff bei 18·5° C. und 740·1 Mm.

In 100 Theilen:

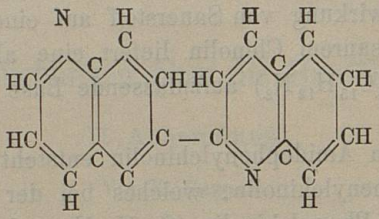
	I	II	$C_{18}H_{12}N_2O$
C.....	79·24	—	79·41
H.....	4·54	—	4·41
N.....	—	10·45	10·29.

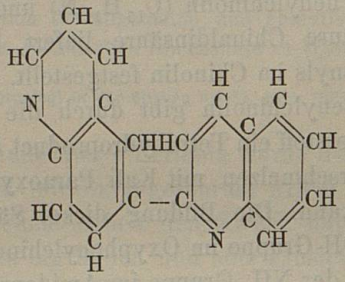
W. v. Miller und F. Kinkelin haben aus ihren Metaamido-α-Phenylchinolin zwei als Py_α-B_3-Dichinolyle zu betrachtende Verbindungen erhalten, welche durch die Formeln



ausgedrückt sind.

Das Paraamido muss in gleicher Weise zwei isomere als Py_{α}-B_4-Dichinolyle liefern, welchen die folgenden Formeln zukommen





Ich konnte trotz der grössten Achtsamkeit nur eine der beiden möglichen Verbindungen aus dem Paraamido-α-Phenylchinolin erhalten.

Welche von beiden Formeln die Constitution des Py_{α}-B_4-Dichinolyl zum Ausdrucke bringt, konnte einstweilen nicht festgestellt werden.

Zum Schlusse will ich noch die Unterschiede der Eigenschaften, welche zwischen den bis jetzt bekannten in der Py_{α}-Stellung durch Chinolin substituirten Dichinolylen obwalten, kurz zusammenfassen:

	$Py\alpha$—B_4-Dichinolyl	$Py\alpha$—B_3-Dichinolyl	$Py\alpha$—$Py\alpha$-Dichinolyl
Schmelzpunkt	144° C.	*a*—159° *b*—115°	173°
Schmelzpunkt des Monjodmethylates	231—232	*a*—263	286
Schmelzpunkt des Monooxyproductes	186—187	—	208

Fasst man die Resultate der vorstehenden Untersuchung zusammen, so ergibt sich:

1. Durch die Einwirkung von Sauerstoff auf ein Gemisch von salzsaurem Chinolin und Chinolin wird Py_α-Py_α-Dichinolyl gebildet.

2. Die Einwirkung von Sauerstoff auf eine Mischung von Anilin mit salzsaurem Chinolin liefert eine als Paraamido-α-Phenylchinolin ($C_{15}H_{12}N_2$) aufzufassende Base und ein neues Dichinolyl.

3. Aus dem Amidophenylchinolin entsteht durch Kaliumnitrit ein Oxyphenylchinolin, welches bei der Reduction mit Zinkstaub das α-Phenylchinolin ($C_{15}H_{11}N$) und bei der Oxydation mit Chromsäure Chinaldinsäure liefert, dadurch ist die α-Stellung des Phenyls im Chinolin festgestellt.

4. Das Oxyphenylchinolin gibt durch die Behandlung mit nascirendem Wasserstoff ein Tetrahydroproduct ($C_{15}H_{15}NO$), aus welchem beim Verschmelzen mit Kali Paraoxybenzoësäure gewonnen werden kann. Die Bildung dieser Säure beweist die Parastellung der OH-Gruppe im Oxyphenylchinolin, beziehungsweise die Stellung der NH_2-Gruppe im Amidoproduct.

5. Das bei der Einwirkung von Sauerstoff als Nebenproduct entstehende Dichinolyl ist als Py_α-B_4-Dichinolyl zu bezeichnen, weil es aus dem Paraamido-α-Phenylchinolin durch Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure dargestellt werden kann.

Untersuchungen über die Hanfölsäure.

(II. Abhandlung.)

Von **K. Hazura.**

(Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1887.)

Im XCIII. Bande dieser Berichte wurde der erste Theil einer von A. Bauer und mir durchgeführten Arbeit über die Hanfölsäure publicirt, welche Arbeit den Zweck hatte, die Natur der trocknenden Öle zu ergründen und eine Einsicht in die Constitution dieser interessanten Körpergruppe zu erlangen. Die Fortführung dieser Arbeit hat mir Herr Prof. A. Bauer übertragen.

Die vorliegende Abhandlung enthält die Resultate der Einwirkung der Halogene auf die Hanfölsäure. Abgesehen davon, dass es von Interesse war, die bei dieser Reaction entstehenden Verbindungen kennen zu lernen, versprechen dieselben durch ihre Umsetzungen weitere Aufschlüsse über die Natur der Hanfölsäure, während die chemische Zusammensetzung dieser Derivate eine Controle der für diese Säure und ihre Oxydationsproducte aufgestellten Formel liefert.

Einwirkung von Chlor.

Leitet man in die auf 0° C. gekühlte Lösung von Hanfölsäure in Eisessig so lange Chlor ein, als dasselbe noch absorbirt wird, und lässt man dann den Eisessig verdunsten, so hinterbleibt ein chlorhältiges, süsslich schmeckendes, dickflüssiges Öl. Da die Barytsalze des erhaltenen Säuregemisches in Äther vollständig löslich sind, so wurde auf die Aufarbeitung dieses Säuregemisches und die Isolirung der gechlorten Hanfölsäure verzichtet. Das erhaltene Reactionsproduct enthält keine ungesättigte Säure, da es aus der Hübl'schen Lösung kein Jod addirt.

Einwirkung von Chlorjod.

In die alkoholische Lösung von Hanfölsäure wird solange Hübl'sche Jodlösung eingetragen, bis die Flüssigkeit durch Jod bleibend gefärbt bleibt. Die Flüssigkeit wird hierauf mit Jodkalium hältigem Wasser versetzt und mit Äther geschüttelt. Die ätherische Lösung enthält nun das Additionsproduct von Chlorjod und Hanfölsäure und das überschüssige Jod. Letzteres wird durch Waschen der ätherischen Lösung mit unterschwefligsaures Natron hältigem Wasser entfernt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt das Additionsproduct als ein braungefärbtes Öl, welches sich mit feuchtem Silberoxyd leicht umsetzt. Das Umsetzungsproduct ist ein dickflüssiges Öl, welches noch nicht weiter untersucht ist.

Einwirkung von Brom.

I. Die Hanfölsäure in Eisessig gelöst.

a) Bei Kühlung mit Schnee und Salz.

In die, durch ein Gemisch von gleichen Theilen Schnee und Kochsalz gekühlte Lösung von 50 Grm. Hanfölsäure in 150 CC. Eisessig wurden tropfenweise und unter Umrühren der Lösung 21 CC. Brom zufliessen gelassen, das herausfallende Bromproduct (28 Grm.) durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und aus Eisessig umkrystallisirt. Es schmilzt bei 114 — 115° C.

b) Bei Kühlung mit Schnee.

Arbeitet man in denselben Verhältnissen wie oben, kühlt aber nur mit Schnee, so erhält man aus 50 Grm. Hanfölsäure 30 Grm. eines festen Bromproductes, welches sich bis auf einen geringen um 170° C. schmelzenden Antheil leicht in kochendem Eisessig löst. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig schmilzt dieses Bromproduct bei 114 — 115° C.

c) Bei Kühlung mit Wasser von 8° C.

Behufs Darstellung grösserer Mengen des Bromproductes wurde in denselben Verhältnissen wie sub *a)* und *b)* gearbeitet jedoch nur mit Wasser von etwa 8° C. gekühlt. Während bei *a)* und *b)* keine Entwicklung von Bromwasserstoff zu bemerken ist, findet bei der Bromirung unter Kühlung mit Wasser zum Schlusse

der Einwirkung Entwicklung von Bromwasserstoff statt. Aus 600 Grm. Hanfölsäure, welche in Partien von 50 Grm. mit je 21 CC. Brom behandelt wurden, erhält man 400 Grm. eines festen Bromproductes. Durch eine fractionirende Krystallisation aus Eisessig gelingt es, aus demselben zwei einheitliche Körper zu isoliren, von welchen einer, der in Eisessig leicht lösliche, das Hanfölsäuretetrabromid, das Additionsproduct von vier Atomen Brom zu einem Molecül Hanfölsäure darstellt, während der in Eisessig sehr schwer lösliche, das Dibromhanfölsäuretetrabromid, im Molecül vier Atome Brom addirt und zwei Atome Brom substituirt enthält. Aus den oben erwähnten 400 Grm. des Reactionsproductes wurden 240 Grm. Hanfölsäuretetrabromid und 62 Grm. Dibromhanfölsäuretetrabromid isolirt.

II. Die Hanfölsäure in Äther gelöst.

Die Einwirkung von Brom auf die ätherische Lösung von Hanfölsäure verläuft ähnlich der sub I. *c)* beschriebenen. Nur sind die erhaltenen Reactionsproducte qualitativ schlechter.

III. Die Hanfölsäure in Alkohol gelöst.

Lässt man 10 CC. Brom in die mit Wasser auf 8° C. gekühlte Lösung von 50 Grm. Hanfölsäure in 60 CC. Alkohol tropfenweise und unter Umrühren einfliessen, so entsteht unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein rothbraun gefärbtes Öl, aus welchem sich beim Abkühlen ein fester Körper ausscheidet, welcher nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig bei 172° C. schmilzt. Dieser in der Menge von einem Gramm aus 50 Grm. Hanfölsäure erhaltene Körper ist aller Wahrscheinlichkeit nach das Dibromhanfölsäuretetrabromid.

Hanfölsäuretetrabromid.

Dieser Körper schmilzt bei 114 — 115° C., ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol, Äther und Alkohol. Aus einer kaltgesättigten Lösung in Eisessig oder Alkohol krystallisirt das Hanfölsäuretetrabromid beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, die unter dem Mikroskope angesehen, sich als aus zarten, zu Büscheln gruppirten Nadeln bestehend, erweisen. Aus

heissgesättigten Lösungen aus Eisessig fällt beim Abkühlen das Hanfölsäuretetrabromid in weissen Flocken heraus.

Die Analyse der lufttrockenen, aus Alkohol (I, II, III) und Eisessig (IV, V, VI) umkrystallisirten Hanfölsäuretetrabromids ergab folgende, auf Percente bezogene Zahlenresultate:

	I	II	III	IV	V	VI	Berechnet für $C_{18}H_{32}Br_4O_2$	Berechnet für $C_{16}H_{28}Br_4O_2$
C	35·87	—	—	—	—	35·73	36·00	33·57
H	5·23	—	—	—	—	5·50	5·33	4·89
Br	—	—	53·58	53·44	53·14	—	53·33	55·94

Zur weiteren Controle wurde mit Hilfe der Säurezahl das Moleculargewicht des Hanfölsäuretetrabromids bestimmt.

Die Säurezahl wurde bestimmt zu 9·3, 9·2, daraus das Moleculargewicht gefunden zu 602, 609, berechnet für

$C_{18}H_{32}Br_4O_2$ 600
$C_{16}H_{28}Br_4O_2$ 576

Das Hanfölsäuretetrabromid addirt kein Jod aus der Hübl'schen Lösung, ist also eine gesättigte Säure.

Salze des Hanfölsäuretetrabromids.

Zur Darstellung der Salze dieser Säure bildet das Ammoniumsalz den Ausgangspunkt. Dasselbe wird durch Auflösen des Hanfölsäuretetrabromids in möglichst wenig Salmiakgeist erhalten. Versetzt man die Lösung des Ammoniumsalzes mit neutralen Chloriden oder Nitraten, so erhält man, ausgenommen mit den Chloriden der Alkalien, flockige Niederschläge des betreffenden Metallsalzes des Hanfölsäuretetrabromids. Dieselben sind, die Alkalisalze ausgenommen, in Wasser unlöslich; auch unlöslich in Äther zum Unterschiede von den Salzen der Hanfölsäure, welche in Äther löslich sind.

Dibromhanfölsäuretetrabromid.

Diese Säure ist in reinem Zustande weiss, schmilzt bei 177° C., ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, Chloroform und Benzol. Aus heiss gesättigten

Lösungen in Eisessig und Alkohol fällt sie beim Abkühlen in Flocken heraus. Aus Benzol erhält man sie in mikroskopisch kleinen Nädelchen.

Die Analyse des lufttrockenen, aus Eisessig wiederholt umkrystallisirten Dibromhanfölsäuretetrabromids ergibt folgende auf Percente bezogene Zahlenresultate:

			Berechnet für	
			$C_{18}H_{30}Br_6O_2$	$C_{16}H_{26}Br_6O_2$
	I	II		
Br ...	62·96	63·23	63·32	65.75

Das Dibromhanfölsäuretetrabromid addirt kein Jod aus der Hübl'schen Jodlösung, ist also gesättigt. Für Salze dieser Säure gilt dasselbe, wie für die Salze des Hanfölsäuretetrabromids.

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Hanfölsäuretetrabromid.

Die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Hanfölsäuretetrabromid wurde zu dem Zwecke unternommen, um das Brom durch Wasserstoff zu ersetzen und zu der, der Hanfölsäure entsprechenden gesättigten Fettsäure zu gelangen. Da Natriumamalgam in alkalischer Lösung, Zink in essigsaurer Lösung und Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung in derselben Weise auf das Hanfölsäuretetrabromid wirken, so will ich nur den mit Zinn und Salzsäure durchgeführten Versuch beschreiben.

17 Grm. Hanfölsäuretetrabromid wurden in 600 CC. Alkohol gelöst, mit 150 CC. rauchender Salzsäure versetzt und mit metallischem Zinn durch 36 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die alkoholische Lösung wurde dann sehr stark mit Wasser verdünnt, wobei sich eine Emulsion bildet. Die Flüssigkeit wurde mit Äther geschüttelt, wobei das die Emulsion bewirkende Öl in den Äther ging. Behufs Entfernung der im Äther gelösten Salzsäure und des Zinnchlorürs wurde die ätherische Lösung mit ammoniakhältigem Wasser geschüttelt und durch ein trockenes Filter filtrirt. Das nach dem Abdestilliren des Äthers hinterbleibende Öl (7 Grm.) gab die Jodzahl 146·5 und nach dem Trocknen unter der Luftpumpe über Schwefelsäure folgende auf Percente bezogene Zahlenresultate:

	I	II	III	IV	Berechnet für $C_{18}H_{31}O_2C_2H_5$
Br	0.43	0·54	—	—	0
C	—	—	77·35	77·42	77·92
H	—	—	11·82	11·89	11·69

Dieses Resultat zeigt, dass bei Einwirkung von Zinn- und Salzsäure auf das in Alkohol gelöste Hanfölsäuretetrabromid des Brom wohl eliminirt, aber nicht durch Wasserstoff ersetzt, sondern Hanfölsäure zurückgebildet wird. Da in alkoholischer Lösung gearbeitet wurde, so entstand der Äthyläther der Hanfölsäure, welchem die Jodzahl 165 entspricht. Die letzten Spuren von Brom waren nicht zu entfernen.

Durch Verseifen des erhaltenen Äthers mit alkoholischem Kali, Fällung mit Chlorbarium, Trennung der erhaltenen Barytsalze mit Äther wurde wohl die freie Hanfölsäure abgeschieden. Die Analyse derselben gab aber kein befriedigendes Resultat, da sich die Säure beim Aufarbeiten oxydirt, wie dies ihre zu 155 gefundene Jodzahl beweist. Die für $C_{18}H_{32}O_2$ berechnete Jodzahl ist: 181·5.

Dass aber wirklich Hanfölsäure vorlag, wurde durch einen Oxydationsversuch bewiesen, bei welchem Sativinsäure erhalten wurde.

Über das Verhalten des Hanfölsäuretetrabromids zu feuchtem Silberoxyd, alkoholischem Kali, will ich nichts berichten, da die diesbezüglichen Versuche noch nicht endgiltig abgeschlossen sind.

Sativinsäure.

Die Analyse der bromirten Hanfölsäure gibt Zahlen, welche nicht für die Formeln $C_{16}H_{28}Br_4O_2$ und $C_{16}H_{26}Br_6O_2$, sondern für die Formeln $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ und $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ stimmen. Die letzteren verlangen mit gebieterischer Nothwendigkeit für die Hanfölsäure die Formel $C_{18}H_{32}O_2$, statt der bisher zu $C_{16}H_{28}O_2$ angenommenen.

Mit dieser Formel wäre die Formel $C_{32}H_{62}O_{11}$ für Sativinsäure nur dann in Einklang zu bringen, wenn bei der Oxydation der Hanfölsäure zu Sativinsäure Kohlenstoffabspaltung eingetreten wäre. Dass dies aber nicht der Fall ist, zeigen die mit Jodwasserstoff und Sativinsäure angestellten Reductionsversuche. Obwohl

die diesbezüglichen Arbeiten noch nicht endgiltig abgeschlossen sind, so zeigen sie doch deutlich, dass durch Reduction der Sativinsäure mit Jodwasserstoff eine jodürte Fettsäure entsteht, welche sich mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung zu einer bei 69·5° — 70·5° C. schmelzenden Fettsäure mit der Säurezahl 20·3 (daraus das Moleculargewicht 276) umsetzt, die also mit Stearinsäure identisch ist.

Um grössere Mengen Sativinsäure zu erhalten, wurden 2 Kgr. Hanfölsäure in üblicher Weise oxydirt, und das erhaltene Oxydationsproduct in folgender Weise aufgearbeitet.

Es wurde in das Kalisalz verwandelt, dieses durch Fällung mit Chlorbarium in das Barytsalz umgesetzt und die erhaltenen Barytsalze wiederholt mit heissem Wasser ausgekocht, um auch die letzten Spuren des Barytsalzes der Azelaïnsähre zu entfernen. Der im Wasser unlösliche Theil wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure aus Wasser umkrystallisirt. Dieselbe zeigte nach wiederholtem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt von 161° C. und gab unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet folgende auf Percente bezogenen Zahlenresultate:

	I	II	III	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_6$
C	61·82	61·86	61·85	62·07
H	10·34	10·18	10·60	10·34

Die Säurezahl dieser bei 161° C. schmelzenden Säure wurde zu 16·34 und 16·32 bestimmt und daraus gefunden:

		Berechnet für $\frac{1}{2}(C_{32}H_{62}O_{11})$	$C_{18}H_{36}O_6$
Moleculargewicht	342·7 und 343·1	315	348

Für die Sativinsäure ist daher die Formel $C_{18}H_{36}O_6$ anzunehmen.

Zwei Atome Sauerstoff gehören der schon in der Hanfölsäure vorhandenen Carboxylgruppe an, die übrigen vier Atome Sauerstoff können nur in den vier in der Sativinsäure anzunehmenden Hydroxylgruppen vorhanden sein.

Die Untersuchung der Acetylsativinsäure zeigt nun zweifellos, dass die Sativinsäure vier Hydroxylgruppen enthält und als Tetraoxystearinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ aufzufassen ist.

Acetylsativinsäure.

Zehn Gramme aus Wasser umkrystallisirter Sativinsäure wurden in einem mit Rückflussrohr versehenen Kolben mit 50 Grm. Essigsäureanhydrid eine Stunde hindurch erhitzt, das Reactionsproduct in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gegossen und unter mehrmaliger Erneuerung des Wassers so lange ausgekocht, als noch Essigsäure in den entweichenden Wasserdämpfen nachzuweisen war. Behufs Vermeidung des Stossens geschah das Auskochen in einem Kohlensäurestrom, welcher durch ein Kapillarrohr in das Wasser geleitet wurde.

Das nach dem Auskochen mit Wasser zurückbleibende Öl wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung durch ein trockenes Filter filtrirt, der Äther abgedunstet und das Acetylproduct unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet. Dasselbe gab bei der Analyse folgende auf Percente bezogene Zahlenresultate:

	Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2(O.C_2H_3O)_4$
C....59·26	60·46[1]
H ... 8·42	8·52

Dieses Product, welches als Acetylsativinsäure anzusprechen ist, stellt ein lichtgelb gefärbtes dickflüssiges Öl dar, welches selbst nach wochenlangem Stehen unter der Luftpumpe nicht erstarrt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Chloroform.

Die Elementaranalyse erlaubt keinen Schluss auf die Anzahl der Acetylgruppen in der Acetylsativinsäure, da die percentische Zusammensetzung für $C_{18}H_{32}O_3(O.C_2H_3O)_3$ $C_{18}H_{32}O_2(O.C_2H_3O)_4$ nur in den Zehnteln von Percenten differirt.

Mit Sicherheit lässt sich jedoch die Anzahl der Acetylgruppen *a)* nach der exacten Methode von Benedict und Ulzer[2], und *b)* durch Bestimmung der aus einer gewogenen Menge Acetylsativinsäure abgeschiedenen Sativinsäure bestimmen.

---

[1] Die ziemlich schlecht stimmenden Resultate waren nicht überraschend, da es nicht möglich war, das Acetylproduct weiter zu reinigen.

[2] Monatshefte für Chemie 1887, pag. 41.

a) Die Säurezahl wurde gefunden zu: 10·8, 11·4
die Verseifungszahl zu: 52·1, 51·5
Das Verhältniss von Säurezahl zu Verseifungszahl ist 1 : 5.

b) Eine gewogene Menge Acetylsativinsäure wurde mit alkoholischem Kali verseift, das überschüssige Alkali mit Salzsäure genau neutralisirt, der Alkohol von den gebildeten Kalisalzen abdestillirt, die zurückbleibenden Kalisalze in Wasser gelöst, und die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die herausgefallene Sativinsäure wurde auf ein tarirtes Filter gebracht, auf demselben bei 100° C. getrocknet und gewogen. Die Analyse ergab, dass die Acetylsativinsäure enthält an

		Berechnet für	
		$C_{18}H_{32}O_2(O.C_2H_3O)_4$	$C_{18}H_{33}O_3(O.C_2H_3O)_3$
Sativinsäure . .	64·29%	67·44%	73·42

Die Acetylsativinsäure enthält demnach vier Acetoxylgruppen, die Sativinsäure demnach vier Hydroxylgruppen und ist als eine Tetraacetoxylstearinsäure anzusehen.

Die in dieser Abhandlung dargelegten Resultate lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Die Hanfölsäure gibt durch Addition von vier Atomen Brom das Hanfölsäuretetrabromid, aus welchem wahrscheinlich durch weitergehende Bromirung das Dibromhanfölsäuretetrabromid entsteht.

2. Die bei der Analyse dieser Producte erhaltenen Zahlen verlangen für die Hanfölsäure die Formel $C_{18}H_{32}O_2$.

3. Die durch Oxydation der Hanfölsäure mit Kaliumhypermanganat in alkalischer Lösung entstehende Sativinsäure ist als eine Tetraoxyfettsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$, höchst wahrscheinlich Tetraoxystearinsäure anzusehen.

Über trocknende Ölsäuren.

(III. Abhandlung.)

Von **K. Hazura** und **A. Friedreich.**

(Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1887.)

Eine der h. Akademie am 3. März d. J. vorgelegte Mittheilung von K. Peters, betitelt: „Notiz über Leinölsäure behufs Wahrung der Priorität" zwingt uns, die bis nun erhaltenen Resultate über Mohnöl-, Nussöl- und Leinölsäure mitzutheilen.

Gleichzeitig erklären wir, dass wir das Studium der trocknenden Ölsäuren, welches vor drei Jahren in unserem Laboratorium von Herrn Professor A. Bauer begonnen und im November 1885 in Gemeinschaft mit dem einen von uns wieder aufgenommen wurde, auf weiterhin fortsetzen werden.

Die zum Ausgangspunkte dieser Untersuchungen dienenden trocknenden Ölsäuren wurden in der chemischen Fabrik von Würth & Comp. von dem Chemiker dieser Firma, Herrn Felix Wawrosch, in derselben Weise wie die Hanfölsäure dargestellt.

Mohnöl- und Nussölsäure.

1. Oxydation mit Kaliumhypermanganat in alkalischer Lösung.

Je 30 Grm. Mohnöl- und Nussölsäure wurden mit 36 CC. Ätzkali von der Dichte 1·27 verseift, die Kaliseife in 3 Litern Wasser gelöst und mit einer Lösung von 30 Grm. Kaliumhypermanganat in 3 Litern Wasser oxydirt und die Oxydationsproducte in der schon öfters beschriebenen Weise aufgearbeitet. 30 Grm. Mohnölsäure lieferten 4 Grm. eines bei 161° schmelzenden Körpers, der alle Eigenschaften der Sativinsäure besass und nach dem Trocknen über Schwefelsäure unter der

Luftpumpe analysirt folgende, auf Percente bezogene Zahlenresultate gab:

		berechnet für $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$
C	61·84	62·07
H	10·45	10·34

30 Grm. Nussölsäure gaben 5 Grm. eines bei 162° schmelzenden Körpers, der auch alle Eigenschaften der Satirinsäure hatte und nach dem Trocknen unter der Luftpumpe der Analyse unterzogen folgende, auf Percente bezogene Zahlenresultate gab:

		berechnet für $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$
C	61·78	62·07
H	10·38	10·34

Wird die Oxydation der Mohnöl- und Nussölsäure in concentrirterer oder verdünnterer Lösung durchgeführt, so entsteht auch Sativinsäure.

2. Einwirkung von Brom.

Löst man 30 Grm. Mohnöl- oder Nussölsäure in 100 CC. Eisessig und fügt man in die durch Schnee auf 0° C. gekühlte Lösung tropfenweise 12·7 CC. Brom hinzu, so entstehen feste Bromproducte von derselben Zusammensetzung und denselben Eigenschaften, wie bei der Hanfölsäure.

Die Mohnölsäure liefert neben einem bei 175° C. schmelzenden Körper, einen bei 111 bis 112° C. schmelzenden, der aus Eisessig in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt und lufttrocken analysirt folgende, auf Percente bezogene Zahlenresultate gab:

	I	II	berechnet für $C_{18}H_{32}Br_4O_2$
Br.	54·09	53·23	53·33

Es liegt also ein mit dem Hanfölsäuretetrabromid identischer Körper vor. Das niedriger bromirte Bromproduct der Nussölsäure hatte den Schmelzpunkt 114 bis 115° und gab in Percenten ausgedrückt einen Bromgehalt von:

		berechnet für $C_{18}H_{32}Br_4O_2$
Br	53·59	53·33

Das Verhalten der Mohnöl- und Nussölsäure gegen Kaliumhypermanganat und Brom ist dasselbe, wie jenes der Hanfölsäure. Es entstehen bei allen diesen drei Säuren dieselben Producte und müssen daher die Hanföl-, Mohnöl- und Nussölsäure als identisch angesehen werden. Von den bei diesen drei Säuren erhaltenen Resultaten weichen jene bei der Untersuchung von Leinölsäure erhaltenen wesentlich ab.

Leinölsäure.

Oxydation mit Kaliumhypermanganat in alkalischer Lösung.

Wenn die aus 30 Grm. Leinölsäure mit 36 CC. Ätzkali von der Dichte 1·27 gebildete Kaliseife in fünf oder drei Litern Wasser gelöst und mit einer Lösung von 30 Grm. Kaliumhypermanganat in fünf oder drei Litern Wasser oxydirt wird, so fällt aus der vom Manganhyperoxyd durch Filtriren getrennten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ein weisser, voluminöser Niederschlag heraus, welcher aus heissem Wasser umkrystallisirt, weisse, seidenglänzende Nadeln bildet, bei 162° C. schmilzt, und alle Eigenschaften der Sativinsäure besitzt. Beim Arbeiten in der verdünnten Lösung wurden davon 5 Grm., beim Arbeiten in der concentrirten Lösung 3 Grm., aus 30 Grm., Leinölsäure erhalten.

Diese 8 Grm. des Oxydationsproductes wurden zusammen nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt blieb constant 162° C. Die Analyse der lufttrockenen Substanz gab folgende, auf Percente bezogene Zahlenresultate.

	I	II	berechnet für $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$
C	61·78	61·93	62·07
H	10·50	10·46	10·34

Das unter diesen Versuchsverhältnissen entstandene Oxydationsproduct ist also Sativinsäure. Aus der Hübl'schen Jodlösung addirt es kein Jod.

Wesentlich anders gestalten sich jedoch die Resultate beim Oxydiren concentrirter Lösungen von Leinölsäure.

Verseift man 30 Grm. Leinölsäure mit 36 CC. Ätzkali von von der Dichte 1·27 und lässt man zu der in einem Liter Wasser gelösten Kaliseife unter Umrühren eine Lösung von 30 Grm. Kaliumhypermanganat in $1^1/_2$ Litern zufliessen, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und setzt nach längerer Zeit einen Niederschlag von Manganhyperoxyd ab. Dieser wird von der Lösung abfiltrirt, mit heissem Wasser einige Male gewaschen, das Filtrat und die Waschwässer etwas eingeengt und dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es entsteht ein voluminöser Niederschlag, welcher in Wasser und Alkohol schwer löslich ist.

Der aus Wasser umkrystallisirte Niederschlag zeigt unter dem Mikroskope neben langen, zarten noch kürzere, etwas dickere Nadeln. Dieses Oxydationsproduct schmilzt um 188° C. und gab bei der Analyse:

(C: 59·18, 59·11, 59·46; H: 9·47, 9·60, 9·83)

Zahlen, welche für die Formel $C_{18}H_{36}O_7$ stimmen, und wurde von dem einen von uns in der durch die Publication des Herrn Peters[1] nothwendig gewordenen vorläufigen Mittheilung Linusinsäure genannt. Um die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieses Körpers näher studiren zu können, wurden unter obigen Verhältnissen 400 Grm. Leinölsäure oxydirt und lieferten 80 Grm. des um 188° C. schmelzenden Oxydationsproductes, welches nun einer fractionirenden Krystallisation aus Alkohol unterworfen wurde. Es gelang uns, aus diesem um 188° schmelzenden Körper zwei einheitliche Körper zu isoliren, von welchen der eine bei 162° C. schmelzende (30 Grm.) in Alkohol etwas leichter löslich ist, als der andere bei 203° C. schmelzende (12 Grm.).

Der bei 162° C. schmelzende Körper gab nach dem Trocknen bei 120° C. folgende, auf Percente bezogene Zahlenresultate:

		berechnet für $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$
C	61·80	62·07
H	10·45	10·34

[1] Monatshefte f. Cheme 1886, pag. 552.

Die Säurezahl wurde zu 15·93 und 16·44, und daraus das Moleculargewicht zu 351 und 349 gefunden. Einem Körper von der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ entspricht das Moleculargewicht 348.

Das aus dem Ammonsalz des bei 162° schmelzenden Körpers durch Fällung mit Chlorbaryum erhaltene Barytsalz gab nach dem Trocknen bei 100° C.

			berechnet für $C_{18}H_{31}O_2(OH)_4ba$
Ba	16·81	16·72	16·49

Es besteht somit kein Zweifel, dass der bei 162° schmelzende Körper als Sativinsäure anzusprechen ist. Bestätigt wurde dies noch durch Untersuchung des Acetylproductes, welches genau nach früher gemachten Angaben des einen von uns dargestellt wurde. Dasselbe gab die Säurezahl 10·24 und die Verseifungszahl 50·31. Diese beiden Zahlen stehen also im Verhältnisse 1:5, wie dies die Acetylsativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(O.C_2H_3O)_4$ verlangt.

Da sich nun gezeigt hat, dass der um 188° C. schmelzende Körper nicht einheitlich war, so schlagen wir vor, den bei 203° C. schmelzenden Körper Linusinsäure zu nennen.

Linusinsäure.

Die Linusinsäure ist in heissem Wasser leichter löslich als die Sativinsäure, dagegen schwerer löslich in Alkohol.

Sie krystallisirt aus Wasser in mikroskopisch kleinen Nadeln, die nicht seidenglänzend sind, wie jene der Sativinsäure. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 203° C. Nach dem Trocknen im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure gab sie folgende, auf Percente bezogene Zahlenresultate:

	I	II	III	berechnet für $C_{18}H_{36}O_8$
C	56·42	56·21	56·67	56·84
H	9·64	9·70	9·62	9·47

Die Säurezahl wurde zu 15·0, und daraus das Moleculargewicht zu 373 gefunden; $C_{18}H_{36}O_8$ verlangt: 380.

Die Säurezahl der Linusinsäure zeigt, dass sie einbasisch ist. Die sechs noch im Molecül enthaltenen Sauerstoffatome dürften Hydroxylgruppen angehören. Eine Entscheidung hierüber gibt die Untersuchung der Acetyllinusinsäure.

Acetyllinusinsäure.

10 Grm. Linusinsäure wurden mit 40 Grm. Essigsäureanhydrid durch eine halbe Stunde in einem mit Rückflussrohr versehenen Kolben erhitzt und das Product analog der Acetylsativinsäure gereinigt. Die gebildete Acetyllinusinsäure stellt ein gelbes dickflüssiges Cl dar, welches im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure getrocknet folgende, auf Percente bezogene Zahlenresultate gab:

		berechnet für $C_{18}H_{30}O_2(O.C_2H_3O)_6$
C	56·35	56·96
H	7·86	7·59

Die Säurezahl wurde zu 7·7, 7·9; die Verseifungszahl zu 53·2, 53·2 gefunden.

Das Verhältniss beider ist rund 1 : 7, ein Beweis, dass die Linusinsäure eine Hexaoxyfettsäure $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$ ist.

Zur Durchführung der Reduction mit JH stand uns noch nicht genügend Material zu Gebote. Wahrscheinlich werden wir auch zu Stearinsäure gelangen.

Wenn man die Leinölsäure in ganz concentrirter alkalischer Lösung mit fein gepulvertem Kaliumhypermanganat (50 Grm. auf 30 Grm. Leinölsäure) oxydirt, so erhält man bei der üblichen Aufarbeitung mit verdünnter Schwefelsäure keinen Niederschlag. Schüttelt man aber die saure Lösung mit Äther aus, so hinterbleiben nach dem Verdunsten des Äthers 16 Grm. einer nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 104° C. schmelzenden Säure, welche unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet folgende, auf Percente bezogene Zahlenresultate gab:

		berechnet für $C_9H_{16}O_4$
C	57·37	57·44
H	8·84	8·51

Dieses Oxydationsproduct ist also Azelaïnsäure, das Leinölsäuremolekül wurde bei dieser Art der Oxydation gesprengt und eine Säure gebildet, wie sie auch bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht.

Einwirkung von Brom.

Lässt man 21 CC. Brom in eine mit Schnee auf 0° C. gekühlte Lösung von 50 Grm. Leinölsäure in 150 CC. Eisessig unter Umrühren tropfenweise einfliessen, so beginnt schon kurz nach Beginn der Bromirung die Ausscheidung eines festen Bromproductes *A*, welches von der Mutterlauge *B* durch Absaugen getrennt wurde. *A* war nach dem Trocknen auf einer Thonplatte fast weiss, wog 85 Grm. und wurde aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Es fällt aus der heiss gesättigten Lösung beim Abkühlen in Flocken aus, die bei 174° C. schmelzen. Durch Extraction mit wenig heissen Benzols wurde diesem Producte eine geringe Menge einer syrupösen Verunreinigung entzogen und das so gereinigte Product durch fractionirendes Lösen in heissem Benzol in 5 Fractionen zerlegt. *A* ist in Benzol sehr schwer löslich; die kalt gewordenen Mutterlaugen, welche concentrirt wurden, enthielten nur spärliche Mengen des Bromproductes. Die Schmelzpunkte der einzelnen Fractionen waren:

a: 177—178° C. *b*: 177° C. *c:* 175—176° C.
d: 175—176° C. *e:* 180—181° C.

Die erste, dritte und vierte Fraction wurde analysirt, nachdem die Substanzen im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet wurden und gaben folgende, auf Percente bezogene Zahlenresultate:

	a			*c*	*e*
	I	II	III	IV	V
Br	63·50	63·22	—	63·54	63·22
C	—	—	28·79	—	—
H	—	—	4·01	—	—

Die Analysenresultate in Verbindung mit den Schmelzpunktsbestimmungen zeigen, dass das Bromproduct *A* ein

einheitlicher Körper ist. Die gefundenen Zahlenresultate führen zu der Formel $C_{18}H_{30}Br_6O_2$.

	Gefunden bei Fraction *a*			berechnet für $C_{18}H_{30}Br_6O_2$
	I	II	III	
C	—	—	28·79	28·49
H	—	—	4·01	3·96
Br	63·50	63·22	—	63·32

Die von dem festen Bromproducte *A* getrennte Mutterlauge *B* wurde unter der Luftpumpe über Schwefelsäure und Kalk längere Zeit stehen gelassen, ohne dass sich ein krystallisirtes Product ausgeschieden hätte. Schliesslich wurde sie an der Luft solange stehen gelassen, bis fast der gesammte Eisessig verdunstet war. Das zurückgebliebene dickflüssige Öl wurde nun in Äther aufgenommen, mit Wasser geschüttelt und die ätherische Lösung an der Luft stehen gelassen, das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl wurde auf Leinölsäure geprüft. Es addirt Jod aus der Hübl'schen Jodlösung, enthält also noch Leinölsäure, welche der Bromirung entgangen war. Dieses Öl wurde nicht weiter untersucht.

Das bei der Bromirung der Leinölsäure entstehende Product hat denselben Schmelzpunkt und dieselbe Zusammensetzung, wie das Dibromhanfölsäuretetrabromoid und ist daher als mit demselben identisch anzusehen.

Da sich unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen nur ein Hexabromderivat aus der Leinölsäure bildet, so wurde die Leinölsäure mit der halben Menge Br behandelt in verdünnterer Lösung, um so möglicherweise zu einem Tetrabromderivat zu gelangen.

20 Grm. Leinölsäure wurden in 150 CC. Eisessig gelöst, und in die mit Wasser auf 8° C. gekühlte Lösung tropfenweise 4 CC. Br einfliessen gelassen. Das ausgeschiedene feste Bromproduct schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren bei 175° C. Die Mutterlauge, welche so wie oben aufgearbeitet wurde, lieferte auch kein festes Tetrabromproduct.

Bei Einwirkung von Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung auf das Bromproduct der Leinölsäure wurde, wenn der Versuch gerade so durchgeführt wurde, wie bei der Einwirkung

von Zink und Salzsäure auf das Hanfölsäuretetrabromid eine flüssige Säure erhalten, welche eine Jodzahl von 229 ergab. Berücksichtigt man, dass die sogenannte Leinölsäure $C_{18}H_{32}O_2$ die Jodzahl 181·5 hat, so dürfte die Folgerung berechtigt sein, dass bei Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das Bromproduct der Leinölsäure das Brom durch den nascirenden Wasserstoff eliminirt, jedoch nicht durch Wasserstoff ersetzt wird und eine Säure gebildet wird, welche der Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$ angehört.

Zwei Gramm dieser Säure mit der Jodzahl 229 wurden in alkalischer Lösung mit Kaliumhypermanganat oxydirt und gaben ein um 200° C. schmelzendes Product, welches wahrscheinlich mit der Linusinsäure identisch sein dürfte. Da uns bis nun nur geringe Mengen von Substanz zur Verfügung standen, werden wir erst in einer späteren Mittheilung ausführlicher berichten können.

Wenn wir die Resultate unserer Untersuchung über Leinölsäure in Kürze zusammenfassen, so ergibt sich Folgendes:

1. Die sogenannte Leinölsäure gibt in alkalischer Lösung mit Kaliumhypermanganat oxydirt: Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$, Linusinsäure $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$ und Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$.

2. Bei der Einwirkung von Brom auf in Eisessig gelöste Leinölsäure entsteht ein festes Bromproduct $C_{18}H_{30}Br_6O_2$. Ein Tetrabromproduct wurde nicht erhalten.

Durch dieses Verhalten gegen Kaliumhypermanganat und Brom unterscheidet sich die Leinölsäure wesentlich von der ungesättigten Säure des Hanf-, Mohn- und Nussöls. Ob die als Leinölsäure angesprochene flüssige, ungesättigte Fettsäure überhaupt als ein einheitliches Product betrachtet werden kann, muss vorläufig als zweifelhaft betrachtet werden, da die aus dem Leinöl von uns dargestellte flüssige Fettsäure eine viel höhere Jodzahl ergab, als die für $C_{18}H_{32}O_2$ berechnete.

Wir vermuthen, dass in der sogenannten Leinölsäure noch eine flüssige ungesättigte Säure der Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$ vorhanden sei, welche zur Bildung der Linusinsäure Veranlassung gibt und auch erklärt, warum das Leinöl das am leichtesten trocknende Öl ist.

Über die Menge des bei der Spaltung des Hämoglobins in Eiweiss und Hämatin aufgenommenen Sauerstoffs.

Von **Max Lebensbaum.**

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1887.)

Unsere Kenntniss der Blutkrystalle ist durch die Untersuchungen der letzten Jahre wesentlich erweitert worden. Während noch bis vor wenigen Jahren nur das Oxyhämoglobin und etwa noch das Kohlenoxydhämoglobin in krystallinischem Zustande bekannt und analysirt waren, machten Hüfner und Otto[1] vor etwa fünf Jahren die Beobachtung, dass auch das durch den einen Absorptionsstreifen im Roth ausgezeichnete Methämoglobin ebenfalls krystallisirt und die gleiche Zusammensetzung, wie das Oxyhämoglobin hat. Hüfner hat dann gemeinschaftlich mit seinen Schülern R. Külz[2] und Jak. G. Otto[3] gezeigt, dass das reine krystallisirte Methämoglobin ebensoviel austreibbaren Sauerstoff als das Oxyhämoglobin enthalte; nur ist der Sauerstoff im Methämoglobin fester als im Oxyhämoglobin gebunden.

Dass das reducirte venöse Hämoglobin ein ebenfalls krystallisirender Körper ist, hat nach einer kürzlich erschienenen Publication von August Ewald[4] zuerst W. Kühne[5] an mikroskopischen Präparaten gesehen. Diese Beobachtung Kühne's gerieth jedoch in Vergessenheit, namentlich nachdem es Hoppe-Seyler[6] nicht gelungen, sein reducirtes Hämoglobin krystallinisch

[1] Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. VII, S. 65—70.
[2] l. c. Bd. VII, S. 366.
[3] Pflüger's Archiv, Bd. XXXI, S. 245.
[4] Zeitschrift für Biologie, Bd. XXII, S. 462, 1886.
[5] Virchow's Archiv, Bd. XXXIV, S. 423.
[6] Dessen Med. chem. Untersuchung, Heft III, S. 366. 1868.

zu erhalten. Im Jahre 1880 hat Hüfner[1] unter dem Namen „krystallinisches Hämoglobin" Krystalle des reducirten Hämoglobins beschrieben, die er aus Menschenblut erhielt, als dasselbe zwei Monate lang bei Sommertemperatur in zugeschmolzenen Röhren faulte. Im verflossenen Jahre haben dann M. Nencki und N. Sieber[2] mitgetheilt, dass aus gefaultem Pferde- oder Menschenblute nach gleichem Verfahren wie das Oxyhämoglobin nur bei Ausschluss von Sauerstoff venöse Hämoglobinkrystalle in jeder beliebigen Menge dargestellt werden können.

Ausser diesen wasserlöslichen Hämoglobinarten wurde von M. Nencki und N. Sieber[3] als Parahämoglobin die in Wasser unlösliche durch Einwirkung von Alkohol auf Oxyhämoglobinkrystalle entstehende Modification des Hämoglobins beschrieben. Dieses Hämoglobin hat die gleiche procentische Zusammensetzung wie das Oxyhämoglobin, ist in Wasser und Alkohol unlöslich, von wässerigen Säuren und Alkalien wird es allmälig gelöst und gleichzeitig in Hämatin und Eiweiss gespalten.

Bei dieser Spaltung des Parahämoglobins in Eiweiss und Hämatin ist nach den Beobachtungen von Nencki und Lachowicz[4] nicht allein Sauerstoff, sondern auch Wasser betheiligt. Bringt man in mit Quecksilber abgesperrtes Eudiometer Parahämoglobin, trockenen Sauerstoff und ammoniakhaltigen absoluten Alkohol zusammen, so löst sich ein Theil des Parahämoglobins im Alkohol mit schön rother Farbe auf und die Lösung spectroskopisch untersucht, zeigt nur einen Absorptionsstreifen zwischen *D* und *E*. Selbst nach zweitägigem Stehen blieb die Farbe der Flüssigkeit unverändert und zeigte keine Spur eines Absorptionsstreifen im Roth. Nach Verlauf dieser Zeit wurde das Eudiometer sammt seinem Inhalt in Wasser gebracht und jetzt konnte man sehen, wie bei Berührung mit dem letzteren die Farbe der Lösung sich änderte. Sie wurde braunroth und bei der spectroskopischen Untersuchung zeigte sich, dass der Streifen zwischen

---

[1] Zeitschrift für phys. Chem., Bd. IV, S. 382.

[2] Berliner chemische Berichte 1886, S. 129 u. 410.

[3] Archiv für experimentelle Patholog. und Pharmakologie, Bd. XX, S. 332.

[4] Id. Bd. XX, S. 339.

D und *E* verschwunden war und statt dessen der Hämatinstreifen im Roth sichtbar wurde.

Nencki und Lachowicz wiederholten den Versuch nur mit der Abänderung, dass jetzt das Parahämoglobin mit wässeriger Kalilösung in Berührung gebracht wurde. 0·3612 Grm. über SO_4H_2 getrockneten Parahämoglobins wurden in ein mit Quecksilber und Sauerstoff gefülltes Eudiometer in einem Gläschen hineingebracht. Das Volum des Sauerstoffs auf 0° und 760 Mm. Barometerstand reducirt, war = 36·29 CC. Hierauf wurden noch 55 CC. 5% Kalilauge hinzugelassen, das Ganze jetzt über Quecksilber stehen gelassen und häufig umgeschüttelt. Nach vier Tagen, als das Parahämoglobin vollkommen gelöst war, wurde das Eudiometer sammt Inhalt ins Wasser gebracht und das rückständige O_2-Volumen abgelesen. Auf 0° und 760 Barometerstand reducirt, war dasselbe = 20·83 CC. Danach wurden 15·36 CC. oder 0·02196 Grm. Sauerstoff absorbirt. 100 Grm. Parahämoglobin haben also bei der Spaltung in Hämatin und Eiweiss 6·08 Grm. Sauerstoff absorbirt.

Von Hoppe-Seyler rührt die Beobachtung her, dass wässerige Oxyhämoglobinlösungen mit verdünnten Alkalien bei völligem Sauerstoffausschluss zusammengebracht zunächst nicht in Hämatin und Eiweiss zerfallen, sondern es entsteht eine schön gefärbte Flüssigkeit, welche noch bei sehr grosser Verdünnung nur einen Streifen ziemlich genau in der Mitte zwischen den Linien *D* und *E* im Spectrum hervorruft. Der Farbstoff von dieser charakteristischen Eigenschaft wird von ihm Hämochromogen genannt. Bei Luftzutritt werde das Hämochromogen sofort zersetzt, wobei unter Sauerstoffaufnahme Hämatin entsteht.

Wie aus dem Obigen also ersichtlich, wird sowohl aus dem Oxyhämoglobin, wie aus dem Parahämoglobin bei Ausschluss von Sauerstoff und Wasser zunächst das Hämochromogen gebildet. Ob in dem Hämochromogen das Eiweiss noch in einer chemischen Verbindung mit dem Farbstoff sich befindet, ist nicht entschieden. Soviel ist nur sicher, dass bei der Bildung des Hämatins aus dem Hämochromogen Sauerstoff und Wasser mitwirken. Bei Ausschluss eines der beiden Factoren entsteht kein Hämatin.

Wie viel Sauerstoff bei der Abspaltung des Hämatins aufgenommen wird, darüber existirt nur die einzige, oben citirte

Bestimmung von Lachowicz und Nencki und zwar bezüglich des Parahämoglobins. Es war daher wünschenswerth, derartige Bestimmungen zunächst auch mit Oxyhämoglobin auszuführen. Im Falle die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs stets eine constante Grösse war, liess es sich erwarten, dass weitere derartige Bestimmungen mit Kohlenoxyd, Methämoglobin und dem venösen Hämoglobin zu interessanten Aufschlüssen über die Natur dieser Körper führen werden. Auf Vorschlag von Professor Nencki habe ich diese Bestimmungen unternommen, und zwar zunächst in ähnlicher Weise, wie dies von Nencki und Lachowicz geschah. Zweimal aus lauwarmem Wasser umkrystallisirtes Oxyhämoglobin wurde durch Abpressen zwischen Fliesspapier möglichst von der Mutterlauge befreit und, um das Trockengewicht der zur Sauerstoffabsorption verwendeten Portion zu erfahren, ein abgewogener Theil der feuchten Krystalle im Luftbade bei 110 bis 115° im Wasserstoffstrome bis zu constantem Gewichte getrocknet. Gleichzeitig wurde ein anderer Theil der gleichen Krystalle in ein offenes Gläschen abgewogen, das Gläschen in ein mit bekanntem Volum Sauerstoff gefülltes Eudiometer über das Quecksilber hineingeschoben und hierauf mittelst einer gebogenen Pipette 20 bis 25 CC. 5% Kalilauge in das Eudiometer hineingebracht. Trotz häufigen Schüttelns lösten sich die Hämoglobinkrystalle nur langsam auf, so dass die völlige Auflösung, je nach der Menge der angewandten Krystalle erst nach vier bis sechs Tagen erfolgte. Man konnte gut sehen, dass mit Beginn der Auflösung die Farbe der Flüssigkeit gleich die braunrothe Nuance alkalischer Hämatinlösung annahm. Um sicher zu sein, dass nach völliger Auflösung des Oxyhämoglobins auch vollkommene Spaltung desselben eintrat und kein Sauerstoff mehr absorbirt werde, liess ich gleich bei dem ersten Versuche das Eudiometer noch einen Tag länger stehen. Gegen meine Erwartung fand ich am folgenden Tage, dass das Sauerstoffvolum sich merklich verminderte als Zeichen, dass von der alkalischen Flüssigkeit noch immer Sauerstoff absorbirt werde. Dies war auch in den folgenden Tagen der Fall, so dass die Hauptmenge des Sauerstoffes erst nach der Auflösung der Krystalle absorbirt wurde. Erst am 30. Tage habe ich den Versuch unter-

brochen und eine zweite gleichzeitig aufgestellte Bestimmung liess ich noch länger, nämlich bis zum 42. Tage stehen.

Das Resultat der beiden Bestimmungen war folgendes:

I. Angewandte feuchte Hämoglobinkrystalle = 0·92 Grm. entsprechend 0·443 Grm. bei 110° getrockneten Oxyhämoglobins.

Volum des Sauerstoffs vor der Absorption[1]:

$V' = 38·6 \quad D = 208 \quad B = 697 \quad T = 17·3 \quad e = 14·697$

und daraus:

$$V° = 22·6778 \text{ CC. } O_2.$$

Nach 30tägigem Stehen wurde das Endiometer in Wasser überbracht und das rückständige Sauerstoffvolum abgelesen.

$$V' = 12·8 \quad B = 691 \quad T = 13·3 \quad e = 11·383$$

und daraus:

$$V° = 10·9144 \text{ } O_2.$$

0·443 Grm. Oxyhämoglobin absorbirten demnach nach 30tägigem Stehen bei Zimmertemperatur:

11·7634 CC. O_2 (22·6778 — 10·9144) = 0·01682 Grm. O_2 oder 3·797% Sauerstoff.

II. Versuch. Dauer 42 Tage.

Angewandtes trockenes Oxyhämoglobin = 0·612 Grm.

Ursprüngliches Sauerstoffvolumen:

$V' = 54 \quad D = 194 \quad B = 695 \quad T = 17·5 \quad e = 14·882$

und daraus:

$$V° = 32·459 \text{ } O_2.$$

---

[1] Es bezeichnen hier, wie in den folgenden Versuchen:

V' das abgelesene Volum des Sauerstoffes im Eudiometer.

D den Unterschied zwischen dem äusseren und inneren Niveau des Quecksilbers.

B den Barometerstand.

T die Temperatur.

e die Spannkraft des Wasserdampfes bei der Temperatur T.

$V°$ das nach der Formel

$$V° = V' \cdot \frac{B-D-e}{760} \cdot \frac{273}{273+T}$$

auf 0° T und 760 Mm. Barometerstand reducirte Gasvolumen.

Nach Beendigung des Versuches:

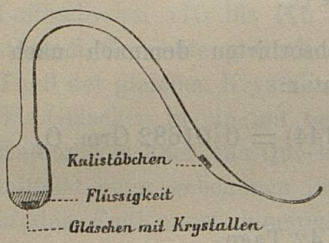
$$V' = 13 \quad B = 706 \quad T = 14 \cdot 6 \quad e = 12 \cdot 378$$

und daraus:

$$V^{\circ} = 11 \cdot 26\ O_2.$$

Die Menge des absorbirten Sauerstoffs war also hier 21·199 CC. (32·459 — 11·26) = 0·0303 Grm. O_2 oder 4·95% O_2.

Wie man sieht, ist in der Probe, die länger gestanden ist, auch die Menge des absorbirten Sauerstoffs grösser. Es war daher zu untersuchen, ob durch noch längeres Stehen der alkalischen Flüssigkeit die Sauerstoffabsorption nicht ein Ende haben wird. Um aber das umständliche lange Stehen des Eudiometers über Quecksilber zu vermeiden, wurde die alkalische Hämoglobinlösung statt mit reinem Sauerstoff mit Luft stehen gelassen. Die Anordnung des Versuches war folgende: Eine 1·3—1·5 Mm. weite Röhre von leicht schmelzbarem Glase wurde an einem Ende zu einer etwa 300—400 CC. haltigen Kugel aufgeblasen und zunächst mit dem, die feuchten abgewogenen Krystalle enthaltenden Gläschen und 20 — 25 CC. destillirten Wassser beschickt. Hierauf wurde das Glasrohr umgebogen und in das vordere Knie etwa 5 Ctm. von dem offenen Ende entfernt ein abgewogenes Kalistückchen 1—1·5 Grm. hineingeschoben. Jetzt wurde das Ende des vorderen Knies am Gebläse vorsichtig — damit das Kalistückchen nicht in die Flüssigkeit hineinfalle — ausgezogen und zu einem capillaren Ableitungsröhrchen umgebogen. Nun liess ich den so beschickten, noch immer mit der äusseren Luft communicirenden Apparat, der dann die in nebenstehender Figur abgebildete Form hatte, bei der Zimmertemperatur etwa eine Stunde offen stehen, notirte die Temperatur und Barometerstand und schmolz hierauf das capillar umgebogene Ende mit einer spitzen Flamme zu. Jetzt wurde durch Umdrehung der Kugel das Kalistückchen im Wasser gelöst und das Ganze bei Zimmertemperatur an ruhigem Orte stehen gelassen. Bei wieder-



holtem Umrühren erfolgte die vollständige Auflösung der Krystalle etwa am vierten bis fünften Tage. Ich liess jedoch die Kölbchen etwa ein bis zwei Monate stehen. Die Farbe der Lösung auch nach so langem Stehen war die des Hämatins, wie man auch spectroskopisch den Hämatinstreifen im Roth sah. Nach Beendigung des Versuches wurde das capillare Ende des Kölbchens unter Quecksilber abgebrochen und durch gelindes Erwärmen ein Theil der eingeschlossenen Luft in ein mit Quecksilber gefülltes Eudiometer übergetrieben, dazu noch der Rauminhalt des Kölbchens genau ausgemessen. Nach der Ablesung des Volums des aufgefangenen Gases wurde der noch vorhandene Sauerstoff durch Pyrogallussäure und Kali in der von Hempel[1] empfohlenen Concentration absorbirt. Aus der Differenz zwischen dem normalen Gehalte der Luft an Sauerstoff 20·77 : 79·23 und dem jetzt gefundenen Sauerstoffgehalte wurde dann die von der alkalischen Blutlösung absorbirte Sauerstoffmenge berechnet.

In ähnlicher Weise habe ich nicht allein mehrere Bestimmungen mit Oxy-, sondern auch mit Kohlenoxydhämoglobin ausgeführt. Das durch Einleiten von Kohlenoxyd in eine Auflösung der Oxyhämoglobinkrystalle erhaltene Präparat wurde noch einmal aus lauwarmem Wasser umkrystallisirt und durch Abpressen zwischen Fliesspapier möglichst von der Mutterlauge befreit. Die Trockengewichtsbestimmung in einem anderen Theil der feuchten Krystalle geschah auch hier bei 110—115° im Wasserstoffstrome. Nach der Bestimmung von Dr. J. Marschall[2] werden von 1 Grm. Hämoglobin 1·205 CC. (bei 0° und 1 Meter Druck) Kohlenoxyd festgehalten. Wenn daher bei der Zersetzung des Kohlenoxydhämoglobins durch Alkali in Hämatin und Eiweiss Kohlenoxydgas frei werden sollte, so wären bei der geringen Menge der von mir angewandten Substanz — 0·13—0·26 Grm. nicht mehr nachweisbare und bestimmbare Spuren von Kohlenoxyd in den aus den Kölbchen entnommenen Gasproben zu erwarten. Nach ungefährer Berechnung wäre das CO-Quantum etwa 0·01—0·02 Ctm. Ich konnte daher auch mittelst Salzsäure und Kupferchlorür in den entnommenen Gasproben qualitativ kein

---

1 Methoden der Gasanalyse. Braunschweig 1880, S. 45.

2 Zeitschrift f. physiol. Chemie, Bd. VII, S. 91.

Kohlenoxyd nachweisen und betrachte die für das Kohlenoxydhämoglobin erhaltenen niedrigen Zahlen als dem wahren Sachverhalte entsprechend.

Die nach dieser Methode gemachten Bestimmungen haben folgende Resultate ergeben.

III. Versuch.

Zugeschmolzener Kolben von 361 CC. Volumen bei 14° C. und 718 Barometerstand. Hineingebracht 20 CC. 5% Kalilösung und 0·7405 Grm. feuchter Oxyhämoglobinkrystalle = 0·336 Grm. trockener entsprechend. Das Volum der Luft im Kolben auf 0° und 760 Mm. Baromenterstand reducirt, war:

$$V' = 341 \quad B = 718 \quad T = 14 \quad e = 11 \cdot 908$$
$$V^\circ = 301 \cdot 358 \text{ CC.}$$

Analyse eines Theiles der Kolbenluft nach 49tägigem Stehen ergab, dass:

$$V' = 38 \quad B = 697 \cdot 5 \quad D = 292 \quad T = 16 \cdot 4 \quad e = 13 \cdot 885$$

und daraus: $V^\circ = 18 \cdot 47$.

18·47 CC. der aus dem Kolben entnommenen Luft nach Umschütteln mit Pyrogallussäure und Kalihydrat enthielten Stickstoff

$$V' = 17 \cdot 6 \quad B = 706 \quad T = 11 \quad e = 9 \cdot 72$$
$$V^\circ = 15 \cdot 4982 \text{ CC. } N_2.$$

Daraus folgt, dass die analysirte Luft 2·972 CC. O_2 enthielt, also waren aus der Kolbenluft 14·097 CC. $O_2 = 0 \cdot 02016$ Grm. oder 6·0% O_2 absorbirt.

IV. Versuch.

Angewandt 0·5566 Grm. feuchter Oxyhämoglobinkrystalle = 0·285 trockener Substanz. Kolbenluft auf 0° und 760 Mm. Barometerstand reducirt = 301·358 CC. Analyse der Kolbenluft nach 55 Tagen.

$$V' = 45 \cdot 4 \quad D = 253 \quad B = 714 \cdot 5 \quad T = 13 \cdot 9 \quad e = 11 \cdot 832.$$

$V^\circ = 25 \cdot 56$ CC. $O_2 + N_2$.

$21 \cdot 41$ CC. N_2 nach Absorption des O_2 durch Pyrogallussäure

$4 \cdot 15$ CC. O_2.

Demnach haben 0·285 Grm. Oxyhämoglobinkrystalle 13·67 CC. $O_2 = 0·01955$ Grm. oder 6·85% O_2 absorbirt.

V. Versuch.

Angewandt 0·719 Grm. feuchter Krystalle = 0·324 Grm. trockener Substanz. Kolbenluft auf 0° und 760 Mm. Barometerstand reducirt = 204·967 CC.

Analyse der Kolbenluft nach 25 Tagen

$V' = 45·4 \quad D = 284 \quad B = 696 \quad T = 14·8 \quad e = 12·538$

$V° = 18·8462$ CC. $O_2 + N_2$.

15·5975 CC. N_2 nach Absorption des Sauerstoffs durch Pyrogallussäure.

3·2487 CC. O_2

Demnach wurden 7·239 CC. $O_2 = 0·01035$ Grm. O_2 absorbirt, also 3·19% O_2.

VI. Versuch.

Der Versuch wurde im Eudiometer gemacht mit Sauerstoff. Angewandtes feuchtes Oxyhämoglobin 1·6375 Grm. = 0·5739 Grm. trockener Substanz. Zusatz von 25 CC. 5% Kalilauge.

Volum des Sauerstoffs vor der Absorption:

$V' = 27·2 \quad B = 715 \quad D = 105 \quad T = 12 \quad e = 10·457$

$V° = 20·55$ CC.

Nach achttägigem Stehen

$V' = 16·6 \quad B = 714 \quad T = 8·7 \quad e = 8·407$

$V° = 14·93$ CC. O_2.

Es wurden also 5·62 CC. O_2 oder 1·4% O_2 absorbirt.

Bestimmungen mit CO-Hämoglobinkrystallen.

I. Versuch.

Angewandtes trockenes CO-Hämoglobin 0·1888 Grm. Die Krystalle waren vorher sechs Monate lang in absolutem Alkohol

aufbewahrt. Die Form der Krystalle war vollkommen erhalten und im Polarisationsmikroskope zeigten sie sehr schönes Doppelbrechen. Sie wurden über H_2SO_4 bis zum constanten Gewicht getrocknet. Versuch mit Sauerstoff im Eudiometer.

Volum des Sauerstoffs vor der Absorption:

$V' = 46 \cdot 3 \quad B = 718 \cdot 5 \quad D = 338 \cdot 5 \quad T = 15 \cdot 6 \quad e = 13 \cdot 197$

und daraus:

$$V^\circ = 21 \cdot 1381 \text{ CC. } O_2.$$

Nach siebentägiger Absorption

$$V' = 22 \cdot 2 \quad B = 716 \quad T = 15 \cdot 8 \quad e = 13 \cdot 366$$

und daraus

$$V^\circ = 19 \cdot 40 \text{ CC. } O_2.$$

Es haben also 0·1888 Grm. CO-Hmgl. 1·7367 CC. = 0·002483 Grm. oder 1·31% O_2 absorbirt.

II. Versuch.

Genommen 0·1545 Grm. trockener CO-Hämoglobinkrystalle von derselben Portion wie im I. Versuche. Versuch im Eudiometer mit Sauerstoff.

Volum des Sauerstoffs vor der Absorption:

$$V' = 64 \cdot 3 \quad D = 223 \quad B = 720 \quad T = 18 \quad e = 15 \cdot 357$$

$$V^\circ = 38 \cdot 2289 \text{ CC. } O_2.$$

Nach O_2-Absorption nach neun Tagen war im Eudiometer:

$$V' = 42 \cdot 3 \quad B = 720 \quad T = 18 \quad e = 15 \cdot 357$$
$$V^\circ = 36 \cdot 793 \text{ CC. } O_2.$$

Es wurden absorbirt 1·4359 CC. = 0·00205 Grm. O_2 oder 1·33%.

III. Versuch.

Kolbenluft nach Zusatz von 25 CC. Kalilauge auf 0° und 760 Mm. Barometerstand reducirt = 322·5. Angewandtes feuchtes CO-Hämoglobin = 0·2396 Grm. trockener Substanz.

Analyse der Kolbenluft nach 42tägigem Stehen.

$V' = 55 \cdot 3 \quad D = 196 \quad T = 11 \cdot 3 \quad B = 718 \cdot 5 \quad e = 9 \cdot 99$

$V^\circ = 35 \cdot 81$ CC. O_2.

Nach Absorption des Sauerstoffs durch Pyrogallussäure blieb im Kolben 29·0789 CC. N_2.

Demnach betrug die Absorption 3·79%. O_2.

IV. Versuch.

Kolbenluft auf 0° und 760 Mm. Barometerstand reducirt = 320·8 CC. Genommen 0·3154 feuchter = 0·133 trockener CO-Hämoglobinkrystalle.

Nach 58tägigem Stehen Analyse der Kolbenluft ergab:

$V' = 44 \cdot 6 \quad B = 712 \cdot 5 \quad D = 254 \quad T = 17 \cdot 1 \quad e = 14 \cdot 513$

$V^\circ = 24 \cdot 519$ CC. $O_2 + N_2$. Nach Zusatz von Pyrogallussäure:

19·746 CC. N_2.

4·773 CC. O_2. Es waren hieraus 4·1 CC. = 0·05863 Grm. O_2 absorbirt, was 4·4% O_2 beträgt.

V. Versuch.

Angewandte feuchte Substanz = 0·272 Grm. trockener Substanz. Die Kolbenluft auf 0° und 760 Mm. Barometerstand reducirt betrug 254·639 CC. Zersetzung der CO-Krystalle durch 25 CC. Kali.

Nach 34 Tagen wurde die Kolbenluft analysirt:

$V' = 25 \cdot 3 \quad D = 125 \quad B = 711 \cdot 5 \quad T = 14 \cdot 4 \quad e = 12 \cdot 220$

$V^\circ = 18 \cdot 1596$ CC. $N_2 + O_2$.

Nach Zusatz von Pyrogallussäure:

$V' = 16 \cdot 6 \quad T = 10 \quad B = 712 \quad e = 9 \cdot 665$

$V^\circ = 14 \cdot 798$ CC. N_2.

Demnach wurden 5·75 CC. O_2 oder 3·02% O_2 absorbirt.

Die Resultate aller meiner Versuche über die Sauerstoffabsorption durch alkalische Hämoglobinlösungen veranschaulicht die nachfolgende Zusammenstellung:

Oxyhämoglobin absorbirt bei seiner Zersetzung Sauerstoff:

nach	8 Tagen	1·4 %
„	25 „	3·19
„	30 „	3·79
„	42 „	4·95
„	49 „	6·0
„	55 „	6·85

CO-Hämoglobin absorbirt Sauerstoff:

nach	7 Tagen	1·31 %
„	9 „	1·33
„	34 „	3·02
„	42 „	3·79
„	58 „	4·4

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt, dass die Sauerstoffabsorption sowohl durch das Oxy- sowie Kohlenoxydhämoglobin einfach von der Dauer des Versuches abhängig ist, indem sie mit der Zeit stetig zunimmt und selbst nach 55tägiger Einwirkung nicht constant wird. Da die Spaltung des Hämoglobins in Eiweiss und Hämatin augenblicklich bei der Auflösung des ersteren in Alkali geschieht, so ist die von mir beobachtete Sauerstoffabsorption die Folge zweier verschiedener Processe, und zwar erstens der Sauerstoffaufnahme bei der Entstehung des Hämatins und zweitens unabhängig davon stattfindender Sauerstoffaufnahme durch das Eiweiss in alkalischer Lösung. Durch die Untersuchungen von Nencki nnd Sieber[1] „Über die physiologische Oxydation" ist es bekannt, dass Eiweiss, sei es in fixen oder kohlensauren Alkalien gelöst, schon bei der Bruttemperatur, rascher beim Kochen Sauerstoff absorbirt und darauf ist es zurückzuführen, dass in meinen Versuchen während und lange nach vollständiger Auflösung des Hämoglobins noch immer weiter Sauerstoff absorbirt wurde. Dass das entstandene Hämatin in alkalischer Lösung selbst weiter Sauerstoff absorbire, ist bei der Beständigkeit dieses Farbstoffes gegen Alkalien ganz unwahrscheinlich.

Von besonderem Interesse ist die Thatsache, dass Kohlenoxydhämoglobin stets weniger Sauerstoff aufnimmt als die Oxy-

[1] Journal f. prakt. Chemie, Bd. XXVI, S. 10.

verbindung und wahrscheinlich werden derartige Bestimmungen mit den anderen Hämoglobinarten ähnliche Differenzen aufweisen.

Um nun zu erfahren, wie viel Sauerstoff bei der Umwandlung von Oxyhämoglobin in Eiweiss und Hämatin absorbirt wurde, musste die Zersetzung der Hämoglobinkrystalle durch Säuren geschehen, da nach den Versuchen von Nencki und Sieber[1] Eiweiss in saurer Lösung keinen Sauerstoff absorbirt.

Zunächst hatte ich zu untersuchen, welche Säure und in welcher Concentration sich zu der Zersetzung eigne. Feuchte Hämoglobinkrystalle wurden einerseits mit 5%, 1%, 0·5% und 0·1% Schwefelsäure, andererseits mit Oxalsäure von gleichen Concentrationen übergossen und geschüttelt. Am geeignetsten für meinen Zweck zeigte sich die Schwefelsäure von 1 pro Mille, indem erst bei dieser Verdünnung das Hämoglobin sich allmälig klar und ohne Gerinnselbildung löste. Die anfangs hellrothe Farbe der Lösung geht sehr bald in die braunrothe Nuance des Hämatins über. Concentrirtere Mineralsäuren coaguliren das Hämoglobin und das oberflächlich entstandene Gerinnsel verhindert den Sauerstoffzutritt zu den eingeschlossenen Partikeln. Von 3% bis 5% Oxalsäure wird das Oxyhämoglobin ebenfalls gelöst und zersetzt, jedoch nicht so vollständig als wie das mit der Schwefelsäure der Fall ist.

Die Versuche wurden in mit Sauerstoff über Quecksilber gefülltem Eudiometer ausgeführt. Um der vollständigen Zersetzung sicher zu sein, wurden nach erfolgter Auflösung der Krystalle, noch einige Cubikcentimeter ½% Schwefelsäure zugesetzt. Nach vollendeter Zersetzung, wenn keine Sauerstoffabsorption zu merken war, wurde die saure Flüssigkeit, um etwa entstandene Kohlensäure zu binden, durch Zusatz von einem Kalistückchen alkalisch gemacht, sodann das Eudiometer in Wasser übertragen und das rückständige Sauerstoffvolumen abgelesen.

Die so ausgeführten Bestimmungen gaben mir folgende Zahlen:

I. Versuch.

Genommen 1·1999 feuchtes Oxyhämoglobin = 0·4205 Grm. trockener Substanz. Zugesetzt etwa 30 CC. 1‰ H_2SO_4.

[1] l. c.

Vor der Absorption war im Eudiometer Sauerstoff:

$$V' = 45 \quad B = 714 \cdot 5 \quad D = 200 \quad T = 9 \quad e = 8 \cdot 57$$
$$V^\circ = 29 \text{ CC. } O_2.$$

Nach vier Tagen war im Eudiometer O_2:

$$V' = 30 \quad T = 14 \cdot 3 \quad B = 719 \cdot 5 \quad e = 12 \cdot 14$$
$$V^\circ = 26 \cdot 53 \text{ CC. } O_2.$$

Die Absorption betrug demnach $0 \cdot 84\%$ O_2.

II. Versuch.

Angewandt $0 \cdot 6757$ Grm. feuchter Oxykrystalle $= 0 \cdot 257$ Grm. trockener Substanz. Zersetzt mit 25 CC. $1‰$ H_2SO_4 mit nachherigem Zusatz, von circa 2 CC. $\frac{1}{2}\%$ H_2SO_4. Dauer des Versuches sechs Tage.

Sauerstoff im Eudiometer vor der Absorption:

$$V' = 29 \quad D = 89 \quad B = 712 \quad T = 17 \quad e = 14 \cdot 421$$
$$V^\circ = 21 \cdot 59 \text{ CC. } O_2$$

nach der Absorption:

$$V' = 21 \cdot 4 \quad B = 715 \quad T = 5 \cdot 7 \quad e = 6 \cdot 857$$
$$V^\circ = 19 \cdot 53 \text{ CC. } O_2.$$

Demnach wurden $1 \cdot 149\%$ O_2 absorbirt.

III. Versuch.

Angewandte feuchte Oxykrystalle $1 \cdot 1995$ Grm. $= 0 \cdot 457$ Grm. trockener Substanz. Zusatz von 30 CC. $1‰$ H_2SO_4 und nachher circa 2 CC. $\frac{1}{2}\%$ H_2SO_4.

Volum des Sauerstoffs vor der Absorption:

$$V' = 37 \cdot 5 \quad D = 297 \quad T = 17 \quad B = 712 \quad e = 14 \cdot 421$$
$$V^\circ = 18 \cdot 60 \text{ CC. } O_2$$

nach der Absorption nach acht Tagen:

$$V' = 17 \quad B = 716 \quad T = 10 \cdot 2 \quad e = 9 \cdot 288$$
$$V^\circ = 15 \cdot 238 \text{ CC. } O_2.$$

Also wurden 1·054% absorbirt.

Es wurden demnach in den drei Versuchen absorbirt:

nach 4 Tagen .....0·84 %
„ 6 „ .....1·15
„ 8 „ .....1·054

Wie man sieht, stimmen die Bestimmungen ziemlich untereinander. Im ersten Versuche, wo etwas grössere Hämoglobinmenge 1·1999 feuchter = 0·4205 Grm. trockener Substanz nur vier Tage lang in der sauren Lösung gestanden ist, ist die Quantität des absorbirten Sauerstoffs ein wenig kleiner. Da nach achttägigem Stehen grössere Menge der Substanz nicht mehr Sauerstoff absorbirte, als die kleinere Menge nach sechs Tagen, so ist der Schluss wohl berechtigt, dass die Zersetzung des Hämoglobins und die Sauerstoffaufnahme vollendet war. Im Mittel aus den drei Bestimmungen würden danach 100 Grm. trockenen Hämoglobins beim Zerfall in Eiweiss und Hämatin 1·014 Grm. Sauerstoff absorbiren. Das Mittel aus den zwei letzten Bestimmungen ist gleich 1·1 Grm. O_2 für 100 Grm. Hämoglobin.

Am Schluss erlaube ich mir meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Nencki, meinen besten Dank für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit auszusprechen.

Indol aus Dichloräther und Anilin.

Von J. Berlinerblau.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1887.)

Trotz der verschiedenen Bildungsweisen des Indols, die in den letzten Jahren beschrieben worden sind, ist dieser Körper ein theueres und in grösseren Mengen schwierig zu beschaffendes Präparat. Fischer's [1] schöne Synthese von Indolderivaten aus Phenylhydrazin und Aldehyden gelingt gerade beim Indol „par excellence" nicht, da alle Versuche den letzten Körper aus dem Äthylidenphenylhydrazin mit Hilfe von Chlorzink zu gewinnen, erfolglos geblieben sind. Vor Kurzem haben Mauthner und Suida [2] durch trockene Destillation des Barytsalzes der ziemlich leicht zu beschaffenden Oxal-*o*-Toluidsäure Indol erhalten und es dürfte diese Methode vor allen bisherigen den Vorzug verdienen. In Folgendem will ich ein Verfahren beschreiben, das bedeutend billiger und auch zur Darstellung grösserer Mengen Indols besonders geeignet ist. Herr Prof. Nencki hatte gelegentlich beobachtet, wie heftig Bichloräther auf Anilin reagirt und bemerkte, dass schon beim Erhitzen dieser beiden Agentien im Röhrchen Indol entsteht. Herr Prof. Nencki hatte die Freundlichkeit, mir das Studium dieser Reaction zu überlassen.

Es schien mir wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Monochloraldehyd auf Anilin unter Wasser- und Salzsäure-Austritt Indol entstehen könnte, nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH_2 + CH_2Cl—C_H = C_8H_7N + H_2O + HCl.$$

Dichloräther zerfällt mit Wasser in Monochloraldehyd, Alkohol und HCl und es liess sich erwarten, dass nicht allein aus

---

[1] Berliner Ber. 1886. S. 1563.

[2] Monatshefte f. Chem. Bd. 7, S. 238. 1886.

reinem Chloraldehyd, sondern auch direct aus Dichloräther mit Wasser nnd Anilin Indol erhältlich sei. In der That führen beide Wege zum gewünschten Ziele.

Unter Anwendung von Monochloraldehyd führt folgendes Verfahren zur Gewinnung von Indol:

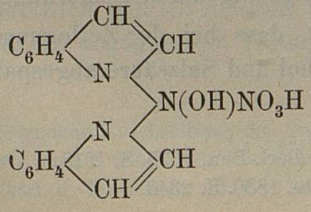
Zwei Gewichtstheile Anilin werden mit einem Gewichtstheile Monochloraldehyd am Rückflusskühler erhitzt, bis der Geruch nach letzterem verschwunden ist; hierauf wird das entstandene Wasser abdestillirt und der Rückstand nach einigen Stunden auf 210° bis 230° erhitzt. Aus der entstandenen Schmelze kann das Indol mit Wasserdämpfen überdestillirt und als pikrinsaures Indol abgeschieden werden.

Wendet man den viel billigeren Dichloräther an, so ist folgendes Verfahren zu empfehlen:

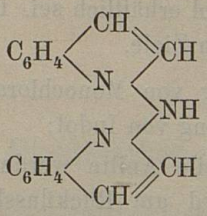
In einem geräumigen Kolben werden 50 Grm. Anilin mit dem gleichen Volumen Wasser auf dem Sandbade am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt und hierauf aus einem Tropftrichter 25 Grm. Dichloräther nach und nach zugegeben. Dann wird die Flüssigkeit noch etwa eine Stunde im Kochen erhalten und hierauf das Wasser und überschüssiges Anilin abdestillirt. Das Reactionsproduct wird nunmehr in gleichem Kolben 4—6 Stunden lang auf 210° bis 230° erhitzt. Aus der erkalteten Schmelze kann das Indol wiederum mit Wasserdampf übergetrieben werden.

Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Indols ist bei 52° und zeigt das Präparat alle die charakteristischen Indolreactionen.

Ich beabsichtige grössere Mengen von Indol mir auf diese Weise zu verschaffen und das Studium einiger Derivate aufnehmen, welche Prof. Nencki darstellte als er vor mehr als 10 Jahren Indol aus Eiweiss erhielt. Es ist dies namentlich das salpetersaure Nitrosoindol, das die Zusammensetzung:



hat, sowie die daraus erhaltene Imidoverbindung: [1]



und die aus dieser Verbindung resultirenden Farbstoffe.

Es ist zu bemerken, dass nach der jetzigen Auffassung das Nitrosoindol eine Isonitrosoverbindung ist. Wie man hieraus ersieht, hatte Nencki, lange bevor V. Meyer den Unterschied zwischen den wahren Nitroso- und Isonitrosokörpern statuirte, das Nitrosoindol als eine Oxymidoverbindung aufgefasst.

Für physiologische Untersuchungen sind jetzt sowohl das Indol wie Skatol leicht zugänglich. Skatol ist nach Fischer leicht erhältlich und als der specifische fäcale Riechstoff gegen frühere Zweifel [2] von ihm rehabilitirt worden.

Die Bildung von Indolen aus Dichloräther und aromatischen Aminen ist eine allgemeine Reaction. Wie aus Obigem hervorgeht, bedarf es aber dazu einer längeren Einwirkung bei hoher Temperatur und es war von Interesse, diejenigen Reactionsproducte zu untersuchen, welche entstehen, ehe die Indolbildung eintritt. Wird nämlich Bichloräther durch Erwärmen mit Wasser zerlegt und die erhaltene wässerige Lösung mit einer ebenfalls wässerigen, stark verdünnten Anilinlösung vermischt, so entsteht nach einiger Zeit beim ruhigen Stehen in Form eines weissen, flockigen Niederschlages eine neue Verbindung, die weiter unten beschrieben werden soll. Ähnlich verhalten sich auch die dem Anilin homologe Basen, doch haben wir bis jetzt nur die Producte aus Anilin und *p*-Toluidin analysirt. Der Beschreibung dieser Producte will ich einige allgemeine Bemerkungen vorausschicken.

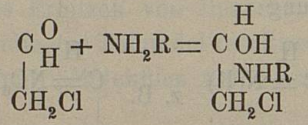
Es ist bekannt, dass bei der Zerlegung des Bichloräthers durch Wasser, Alkohol und Salzsäure abgespalten werden, wobei

---

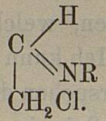
[1] Siehe Nencki, Berl. Ber., 1875. S. 1518.

[2] Berliner Berichte, 1880. S. 2340.

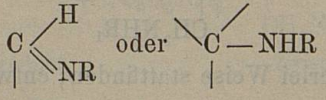
Monochloraldehyd entsteht, welches aber leicht weitere Condensationen eingeht, [1] Die nächst liegende Annahme wäre die, dass sofort nach Zerlegung des Bichloräthers die Base sich an den entstandenen Chloraldehyd anlegt nach Art des Aldehydammoniaks:



der Niederschlag hat aber die empirische Zusammensetzung C_2H_3ClNR; es findet somit eine Condensation unter Wasseraustritt statt und die wahrscheinlichste Constitution dieser Verbindung ist:



Wir haben mehrere Reactionen zur Ermittlung der wahren Constitution dieser Verbindung vorgenommen, jedoch bis jetzt ohne Erfolg, da die Reactionsproducte alle amorph und durchaus nicht einladend zur Analyse waren. Es sei nur erwähnt, dass es uns hauptsächlich daran gelegen war, festzustellen, ob in dem Körper die Bindung



vorhanden sei. Das acetylirte Product war rein nicht zu erhalten, hingegen konnten wir constatiren, dass durch Behandlung mit KNO_2 und verdünnter HCl ein amorpher Körper resultirte, welcher mit Phenol und concentrirter H_2SO_4 die Liebermann'sche Reaction gab. Trotzdem will ich vorläufig annehmen, dass die Condensation in oben der angegebenen Weise stattfinde und den

---

[1] In Bezug auf die genaue Beschreibung des Verhaltens von Bichloräther zu Wasser verweise ich auf die Arbeit von Konrad Natterer in den Wiener Sitzber. d. k. Akad. d. Wissensch. XI. Bd. Juliheft, 1884.

resultirenden Körper als eine Monochloräthyliden-Verbindung bezeichnen.

Lässt man auf diese letztere Verbindung wieder 2 Moleküle einer Base einwirken, für die ich als allgemeinen Ausdruck NH (R_1) setzen will, so erhält man einen amorphen Körper von der Zusammensetzung:

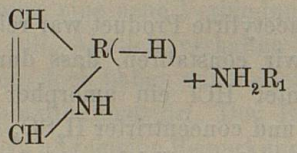
$$\begin{array}{l} H \\ C=N(R) \\ | \\ CH_2NH(R_1) \end{array} \quad \text{z. B.} \quad \begin{array}{l} H \\ C=NC_6H_5 \\ | \\ CH_2NHC_6H_5. \end{array}$$

Diese Verbindung ist nun von grosser Wichtigkeit für die Erklärung unserer Indolbildung. Erhitzt man sie nämlich längere Zeit bei höherer Temperatur, so bildet sich Indol unter Abspaltung von Anilin. An der Hand dieser Thatsache war es von Interesse zu untersuchen, welche von den beiden Anilingruppen im Indol verbleibt. Ich kann gleich vorausschicken, dass nach unsrigen bisherigen Versuchen die neu hinzutretende Gruppe (NHR_1) Indol bildend ist; allein in einem Falle, nämlich durch Einwirkung von trockenem Ammoniak bei höherer Temperatur auf das Monochloräthylidenanilid, haben wir auch aus dieser Verbindung Indol, wenn auch nur in sehr geringen Spuren, erhalten.

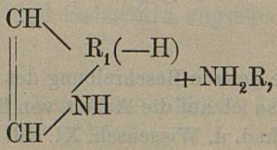
Die Spaltung der Verbindung

$$\begin{array}{l} H \\ C=NR \\ | \\ CH_2NHR_1 \end{array}$$

kann nun in zweierlei Weise stattfinden; entweder in



oder in



wählt man daher R_1 verschieden von R, so wird das resultirende Indol zwischen diesen zwei Möglichkeiten entscheiden. Die Versuche in dieser Richtung würden sich mannigfach variiren lassen. Ich habe bis jetzt nur wenige anstellen können, von denen zwei sofort für den oben aufgestellten Satz entschieden haben: 1. indem durch längeres Erhitzen von Monochloräthylidenanilid mit 2 Molekülen *p*-Toluidin das Toluindol resultirte, und 2. Monochloräthyliden-*p*-Toluid mit 2 Molekülen Anilin das gewöhnliche Indol ergaben.

1) $$\begin{array}{l} \overset{H}{C}{=}NC_6H_5 \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + 2C_6H_4\begin{array}{l} CH_3\ 1 \\ NH_2\ 4 \end{array} = \begin{array}{l} \overset{H}{C}{=}NC_6H_5 \\ | \\ CH_2NHC_6H_4CH_3 \end{array} =$$

Zwischenproduct,

$$= \begin{array}{l} CH \diagdown \\ \| \qquad C_6H_3CH_3 \\ \| \qquad\quad / \\ \| \qquad NH \\ CH \diagup \end{array} + C_6H_5NH_2$$

Toluindol,

2) $$\begin{array}{l} \overset{H}{C}{=}\overset{4}{N}C_6H_4\overset{1}{C}H_3 \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + 2C_6H_5NH_2 = \begin{array}{l} \overset{H}{C}{=}NC_6H_4CH_3 \\ | \\ CH_2NHC_6H_5 \end{array} =$$

Zwischenproduct, Zwischenproduct,

$$= \begin{array}{l} CH \diagdown \\ \| \qquad C_1H_2 \\ \| \qquad\quad / \\ \| \qquad NH \\ CH \diagup \end{array} + C_6H_4CH_3NH_2$$

Indol.

Ich habe ebenfalls *o*-Toluidin auf Monochloräthylidenanilid einwirken lassen, das erhaltene Indol aber nicht analysirt, jedenfalls ist es nicht das gewöhnliche, weil es sich mit HNO_2 nicht roth, sondern gelb färbt, wie auch das *p*-Toluindol.

Wenn ich nun auf diese vorläufig kurze Weise versucht habe, ein Bild der Indolentstehung aus Bichloräther und den aromatischen Aminen zu geben, so muss ich jedoch gestehen, dass die Ausbeute an den Indolen leider weit hinter diesen theoretischen Erwartungen zurücksteht. Am besten ist noch die Ausbeute aus der directen Einwirkung des Monochloraldehyds oder des Bichloräthers auf 4 Moleküle der betreffenden Base.

Es sei noch erwähnt, dass durch $ZnCl_2$ keine bessere Indolbildung aus den Zwischenproducten erzielt werden konnte.

In obigem Sinne soll diese Untersuchung weiter in ausgedehnterem Massstabe fortgesetzt werden.

Über die bei der Indolbildung aus Bichloräther und aromatischen Aminen entstehenden Zwischenproducte.

Von **J. Berlinerblau** und **H. Polikiev.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1887.)

In Folgendem wollen wir die Darstellung und Eigenschaften der bei der Einwirkung des Bichloräthers auf Anilin und *p*-Tolnidin intermediär entstehenden Producte kurz beschreiben. Eine eingehendere Untersuchung dieser und ähnlicher Verbindungen beabsichtigen wir im nächsten Sommer fortzusetzen.

Monochloräthylidenanilid.

Zur Darstellung dieser Substanz werden zweckmässig auf 1 Gewichttheil Bichloräther 2 Gewichttheile Anilin angewendet, beides in $^1/_2$ bis $^3/_4$ Procent wässriger Lösung. Der Bichloräther wird zunächst mit gleichem Volumen Wasser tüchtig geschüttelt, bis unter Wärmeentwicklung Lösung eintritt, hierauf noch mit der nöthigen Quantität Wasser versetzt und etwa 15 bis 30 Minuten gekocht, sobald die Lösung erkaltet, was zweckmässig durch Kühlen beschleunigt wird, giesst man die wässerige Anilinlösung hinzu. Nach wenigen Augenblicken tritt Trübung ein und nach 10 bis 24 Stunden je nach der angewandten Menge, hat sich der Niederschlag vollständig abgesetzt. Das Filtrat kann wieder zur Lösung des Anilins für die nächste Operation verwendet werden.

Nimmt man reines rectificirtes Anilin und frischen Bichloräther (von Kahlbaum), so resultirt ein analysenreines Product. Dasselbe wird zunächst mit ein wenig HCl-haltigem Wasser und hierauf mit destillirtem kalten Wasser so lange gewaschen, bis keine Reaction auf Chlor mehr eintritt. Die Ausbeute ist fast

theoretisch. Dieser neue Körper ist amorph, frisch dargestellt, weiss, läuft aber mit der Zeit gelb an. Schmelzpunkt 86 bis 87°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Äther. Troknet man ihn im Luftkasten bis zum constanten Gewicht, so bildet es ein rothbraunes Pulver, von Schmelzpunkt 135° bis 136°, welches etwas schwieriger in Alkohol löslich ist. Die Analyse der so getrockneten Verbindung ergab, Zahlen die mit der Formel C_8H_8NCl übereinstimmen.

0·2065 Grm. Substanz gaben 0·4758 CO_2 und 0·1048 H_2O oder 62·84 % C und 5·63 % H.

0·5081 Grm. Substanz im Zulkowsky'schen Apparate gaben 41.5 CC. N-gas bei 16° und 714 Mm. Bestimmung über 25 % Kalilauge oder 9·46 % N.

0·4105 Grm. Substanz mit NO_3H und NO_3Ag in zugeschmolzenen Rohre erhitzt gaben 0·3788 Grm. AgCl oder 22·83 % Cl.

Theorie:	Gefunden:
C ..... 62·54	62·84
H ..... 5·21	5·63
N ..... 9·12	9·46
Cl..... 23·13	22·83

Es liegt hier wahrscheinlich eine Polymerisation vor, welche durch Erhitzen über den Schmelzpunkt vor sich zu gehen scheint; denn operirt man in concentrirteren Verhätnissen und unter Anwendung von Wärme, so resultirt direct bei der Einwirkung des Bichloräthers auf Anilin die bei 135° bis 136° schmelzende Modification.

Die Versuche zur genaueren Ermittlung der Costitution dieser Verbindung haben, wie schon in der vorhergehenden Mittheilung angedeutet, keine positiven Resultate ergeben. Auffallend ist nur die Thatsache, dass durch Behandlung mit KNO_2 und verdünnter HCl in der Kälte sich ein gelbgrauer amorpher Körper bildet, der mit Phenol und concentrirter H_2SO_4 anfänglich grüne und dann eine schön grünblaue Lösung gibt; diese Farbe verändert sich auch nach langem Stehen nicht mehr. Durch Verdünnen mit Wasser geht sie in roth über, neutralisirt man aber diese saure Lösung mit Alkali, so erscheint wieder die grüne Farbe. Obwohl nun diese Reaction auf eine Nitrosoverbindung

hindeutet, so können wir, da ja dieses Product noch nicht untersucht und analysirt wurde, nicht ohne Weiters behaupten, es sei diese Reaction ein Beweis dafür, dass eine Imidoverbindung $\geqslant CNHC_6H_5$ vorliegt. Vielmehr wollen wir die einfache Formel

$\left|\begin{matrix} CH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}\right| = NC_6H_5$ beibehalten, nach welcher die zweiwerthige

Monochloräthylidengruppe, zwei Wasserstoffe im Anilin vertritt.

Aus diesem Körper Indol ohne Anwendung aromatischer Amine darzustellen, gelang uns nur in einem Falle. Wir haben in diesem zum Schmelzen erhitzten Körper troekenes Ammoniak eingeleitet; es entwickelten sich alsbald dicke Wolken von Salmiak. Diese Einwirkung hörte aber nach wenigen Augenblicken auf. Alsdann haben wir bei starker Überhitzung der Schmelze mit Wasserdampf destillirt. Es sind nur geringe Spuren von Indol übergegangen.

Es sei noch erwähnt, dass diese Verbindung isomer ist mit der von Wallach[1] aus Acetanilid und PCl_5 erhaltenen:

$$CH_3-\overset{CCl}{\underset{nC_6H_5}{\diagdown\!\!\diagup}}.$$

Anilidoäthylidenanilid.

Zur Darstellung dieses Körpers haben wir ein Molekül (4 Grm.) des Monochloräthylidenanilids mit zwei Molekülen (5 Grm.) Anilin in einem kleinem Kolben auf dem Sandbade erhitzt; zunächst bildet sich eine klare Lösung und bei 140° bis 150° tritt eine ziemlich lebhafte Reaction ein. Man erwärmt nur noch kurze Zeit. Nach dem Erkalten bleibt eine dunkelbraunroth gefärbte zähe Masse, welche sich in wenig heissem Alkohol vollständig lösst, und in der Kälte theilweise wieder als ein amorpher brauner Niederschlag ausscheidet.

Dieser Niederschlag wurde nun mit wässrigem Alkohol gewaschen und im Exsicator getrocknet. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

---

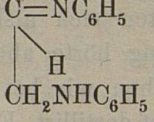
[1] Ann. 1884, 86.

0·1784 Grm. Subztanz gaben 0·5237 CO_2 und 0·1115 H_2O oder 80·06 % C und 6·94 % H.

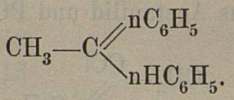
0·2257 Grm. Substanz im Zulkowsky'schen Apparate gaben 25·9 CC. N-gas bei 13·7° und 711 Mm. Bestimmung über 25 % Kalilauge oder 13·21 % N.

	Theorie für $C_{14}H_{14}N_2$	Gefunden
C	80·00	80·06
H	6·66	6·94
N	13·34	13·21

Somit stimmen die Zahlen auf die Verbindung

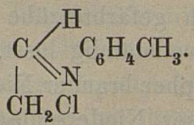


Der Körper ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther; Schmelzpunkt 103° bis 105°. Derselbe ist isomer mit Äthenyldiphenylamin:[1]



Diese Verbindung haben wir auch direct durch Einwirkung von 1 Theil Bichloräther auf 4 Theile Anilin in der Wärme erhalten; das so dargestellte Product schmolz bei 105°.

Um von diesem Körper aus zum Indol zu gelangen, haben wir 2 Grm. desselben in einer Retorte unter vermindertem Druck über 200° erhitzt, es fand sich etwas Indol und Anilin in der Vorlage; reichlicher haben wir noch Indol erhalten durch nachherige Destillation des Retortenrückstandes mit überhitztem Wasserdampf.

Monochloräthyliden-*p*-toluid  .

Mit der Darstellung dieser Verbindung hat sich speciell Herr stud. phil. Reicher im hiesigen Laboratorium befasst.

---

[1] ibid.; A. W. Hofmann, Zeitschr. f. Chem. 1866, 161 und Lippmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 541.

22 Grm Bichloräther werden mit 20 CC., Wasser unter kräftigem Schütteln gelöst, hierauf mit noch 180 CC. Wasser versetzt und auf dem Wasserbade 20 bis 30 Minuten gekocht. Andererseits werden 33 Grm. *p*-Tolnidin in wenig Alkohol gelöst, in 1 Liter Wasser suspendirt und hierauf sofort in die obige Lösung von Bichloräther unter Umschwenken nach und nach gegossen. Im Anfang ist die Lösung klar, in dem Moment aber, wo sich deutliche Trübung zeigt, wird der Rest schnell hineingebracht und durch ein Faltenfilter möglichst rasch filtrirt. Das Filtrat trübt sich immer mehr und nach etwa 4 bis 5 Stunden ist ein reichlicher weisser Niederschlag vorhanden; derselbe wurde wie oben gereinigt und im Exsiccator getrocknet. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Angewendete Substanz: 0·127. Gefunden $CO_2 = 0·3015$ $H_2O = 0·0726$.

Zur N-Bestimmung angewendete Substanz = 0·1416
Vol = 11CC.
t = 20°
B = 712Mm.

	Theorie für $C_9H_{10}Cl$	Gefunden
C	64·47	64·7
H	5·97	6·3
N	8·35	8·4
Cl	21·21	

Dieser Körper ist äusserlich nicht von Monochloräthylidenanilid zu unterscheiden und in Alkohol und Äther ebenfalls löslich.

Schmelzpunkt 58°. Auch diese Verbindung ist bis jetzt noch nicht genauer untersucht worden; sie bildet mit Anilin wie auch mit Toluidin chlorfreie Producte. Mit überschüssigem Anilin längere Zeit auf 200° bis 230° erhitzt, bildet sie eine dunkelrothbraune Schmelze, aus der mit Wasserdampf gewöhnliches Indol überdestillirt.

Die elektromotorischen Verdünnungsconstanten von Silber- und Kupfersalzen.

Von **Julius Miesler.**

(Aus dem phys.-chem. Laboratorium der k. k. Universität in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. März 1887.)

In seiner letzten Publication (Sitzungsb. der kais. Akad. XCIV. Band, II. Abth., Juli-Heft, Jahrg. 1886) hatte Herr Dr. James Moser die Bezeichnung „elektromotorische Verdünnungsconstante" für die elektromotorische Kraft des Concentrationsstromes zwischen Lösungen von einfacher und doppelter Concentration, eingeführt. Dadurch war es möglich, den Concentrationsstrom durch

1. eine Constante für jedes Salz,
2. eine Constante für jedes Jon,

zu charakterisiren. In der obigen Publication theilte Herr Dr. Moser die Verdünnungsconstanten der Acetate und Nitrate des Bleies und des Zinkes mit, welche Zahlen das Gesetz, dass jedem Jon eine Constante zukomme, bestätigten. Auf seine Aufforderung setzte ich die Bestimmung der Verdünnungsconstanten verschiedener Salze fort und untersuchte die Acetate, Sulfate und Nitrate des Silbers und des Kupfers.

1. Silberacetat.

Die Bestimmung der Verdünnungsconstante dieses Salzes bot nur wenig Schwierigkeiten. Die verwendeten Silberelektroden erlitten bei ihrer Verwendung im Concentrationselemente nur eine ganz geringe Polarisation; Zersetzung der Lösungen trat nicht ein. Die elektromotorische Verdünnungsconstante ist gleich 10·7 Millivolts.

2. Silbersulfat.

Schwieriger gestaltete sich die Untersuchung dieses Salzes. Da sich von diesem Salze $1g$ erst in $68g$ Wasser löst, ist der Widerstand eines aus Silbersulfatlösungen gebildeten Concentrationselementes ziemlich bedeutend, was die Messung erschwert. Die elektromotorische Verdünnungsconstante beträgt 12·0 Millivolts.

3. Silbernitrat.

Was den inneren Widerstand eines aus Lösungen dieses Salzes gebildeten Concentrationselementes anlangt, war es hier leichter wegen der grösseren Löslichkeit; doch ein anderer Umstand, dass nämlich in Folge von Lichtwirkungen leicht Zersetzung eintrat, erforderte wiederholt die Herstellung neuer Lösungen. Die Verdünnungsconstante ergibt sich gleich 16·2 Millivolts.

4. Kupferacetat.

Die Messung war bei diesem Salze vielleicht die schwierigste. Es war schon schwer, gleiche Elektroden, obwohl aus elektrolytischem Kupfer, die selbst keinen Strom gaben, herzustellen, noch schwerer eine Messung an dem Concentrationselemente vorzunehmen, da häufig andere Processe, wahrscheinlich chemische, im Elemente hinzutraten, so dass ich tagelang gehindert war, Messungen vorzunehmen. Verdünnungsconstante = 2·3 Millivolts.

5. Kupfersulfat.

Weit leichter war es, die Constante dieses Salzes zu bestimmen. Die einmal ausgeglichenen Elektroden bewährten sich bei der Messung, Zersetzung trat nie ein. Die Verdünnungsconstante ist gleich 3·6 Millivolts.

6. Kupfernitrat.

Die Constante dieses Salzes zu bestimmen, war mir unmöglich. Die Kupferelektroden waren sehr gut ausgeglichen; sowie sie aber in das Concentrationselement eingesetzt wurden, entstand ein starker, dem Concentrationsstrome gleichgerichteter Strom, welcher vermuthlich auf einen chemischen Process, der die Elektroden veränderte, zurückzuführen ist. Diese Erscheinung trat bei jeder Messung ein; wurden die Elektroden aus dem Concentrationselemente herausgenommen und in ein Glas gestellt,

das nur Lösung derselben Concentration enthielt, und die Elektroden mit dem Spiegelgalvanometer oder dem Capillarelektrometer verbunden, so zeigten diese Instrumente stets einen ziemlich starken, aber schnell abnehmenden, mit dem Concentrationsstrome gleichgerichteten Strom an. Da dieser Strom, wie bereits bemerkt, bei allen Messungen und allen Lösungen auftrat, trotzdem ich eigens hiezu dargestelltes, chemisch reines Kupfernitrat verwendete, konnte ich die Constante nicht bestimmen.

Bei allen diesen Salzen wurden Lösungen, deren Wassergehalt im Verhältniss von 1 : 2 : 4 : 8 stand, untersucht. Bevor die Lösungen zur Bildung eines Concentrationselementes gebraucht wurden, brachte ich sie in das Vacuum einer Wasserstrahlluftpumpe, um die absorbirte Luft auszutreiben, da bei manchen Lösungen das Auskochen bei höherer Temperatur Zersetzung bewirkt hätte. Compensirt wurden die elektromotorischen Kräfte der Concentrationselemente an dem Kreiscompensator eines Universalgalvanometers von Siemens & Halske, der Nullpunkt wurde zuerst mittelst eines Spiegelgalvanometers, dann noch genauer mittelst eines Lippmann'schen Capillarelektrometers bestimmt. Als Normalelement diente der hundertste Theil eines sehr constanten Daniell-Elementes, das mit Latimer-Clark-Elementen verglichen wurde, deren sechs ich anfertigte. Sie zeigten bis auf 0·000005 Volt untereinander übereinstimmende elektromotorische Kräfte. Die Kraft eines Elementes nahm ich nach den Bestimmungen von Lord Rayleigh gleich 1·434 Volts an.

Aus den bereits früher von Herrn Dr. Moser veröffentlichten und den von mir gefundenen Zahlen lässt sich nun folgende Tabelle der elektromotorischen Verdünnungsconstanten aufstellen:

Millivolt	Acetat	Sulfat	Nitrat
Kupfer.....	2·3	3·6	—
Blei	2·6	—	8·3
Zink.....	5·	—	11·6
Silber	10·7	12·0	16·2

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass zwischen je zwei Horizontal- und je zwei Verticalreihen je eine constante Differenz herrscht. Es sind nur Abweichungen im Höchstbetrage von $\pm 0 \cdot 1$ Millivolt vorhanden, Abweichungen die ihren Grund sowohl in der Vernachlässigung der folgenden Decimalstelle haben, als auch darin, dass die Messungen zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Beobachtern ausgeführt wurden. Von besonderer Wichtigkeit sind die Zahlen der Silbersalze, da durch deren Grösse das Gesetz noch deutlicher hervortritt, dass jedem Jon eine Constante zukomme. Es setzt sich somit die Constante irgend eines Salzes aus zwei Constanten, wie die Tabelle der Verdünnungsconstanten lehrt, aus den Constanten der beiden Jonen des Salzes zusammen. Wenn wir also die Constanten für m Säuren beobachtet haben, ebenso die Constanten von n Metallen kennen, so sind wir im Stande, aus diesen $m+n$ bekannten Grössen m mal n Verdünnungsconstanten der aus diesen Metallen und Säuren bestehenden Salze zu berechnen.

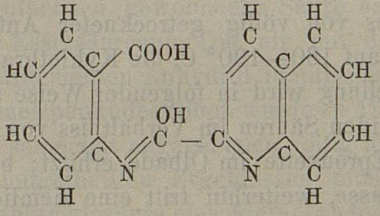
Zur Kenntniss der Oxydationsproducte des Pyα-Pyα Dichinolyls.

Von Prof. **H. Weidel** und Dr. **J. Wilhelm.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. März 1887.)

Die Constitution des Dichinolyls ($C_{18}H_{12}N_2$), welches durch die Einwirkung von Natrium auf Chinolin gebildet wird, wurde durch die Untersuchung der Oxydationsproducte ermittelt. Nach den hiedurch gewonnenen Resultaten musste dem Dichinolyl die Pyα-Pyα-stellung zugesprochen werden, weil bei dieser Reaction nebst anderen Substanzen die Kyklothraustinsäure ($C_{17}H_{12}N_2O_3$)[1] entsteht.

Die Constitution letzterer Verbindung wurde durch das nachstehende Formelbild zum Ausdrucke gebracht.



Die Gründe, welche für die Richtigkeit der gegebenen Formel sprachen, waren:

1. Das Basicitätsverhältniss.

2. Die Bildung der Pyridanthrilsäure ($C_{15}H_{10}N_2O_7$), die bei weiterer Oxydation entsteht und endlich Oxyisocinchomeronsäure und Anthranilsäure liefert.

3. Die Entstehung der Chinaldin- und Anthranilsäure bei der Oxydation in saurer Lösung;

---

[1] Monatshefte für Chem. 1886, pag. 326.

4. die Leichtigkeit, mit der die Kyklothraustinsäure in ein Anhydrid übergeführt werden kann und

5. die Widerstandsfähigkeit derselben gegen die zersetzende Wirkung von Alkalien.

Diese Argumente jedoch können auch zur Stütze der Formel eines Körpers dienen, der im Sinne der Gleichung:

$$\underbrace{C_{10}H_7NO_2}_{\text{Chinaldinsäure}} + \underbrace{C_7H_7NO_2}_{\text{Anthranilsäure}} = \underbrace{C_{17}H_{12}N_1O_3}_{\text{Kyklothraustin-säure}} + H_2O$$

aus Chinaldin und Anthranilsäure eventuell entstehen kann.

Da ein solches, anhydridartiges Product möglicherweise identisch mit Kyklothraustinsäure sein konnte, haben wir, um die Constitution derselben endgiltig festzustellen, Versuche in dieser Richtung ausgeführt.

Bekanntlich hat Griess[1] durch Erhitzen von Metaamidobenzoesäure mit Oxalsäure die Oxalylmetoamidobenzoesäure dargestellt; weiters hat Kretschy[2] in derselben Weise aus Anthranil- und Oxalsäure die Synthese der Kynursäure, dem Oxydationsproducte der Kynurensäure, verwirklicht.

Wie wir uns überzeugt haben, erhält man durch Erhitzen eines Gemisches von völlig getrockneter Anthranilsäure und Chinaldinsäure auf 180—190° C. die Kyklothraustinsäure.

Die Darstellung wird in folgender Weise ausgeführt: Das Gemisch der beiden Säuren im Verhältniss von 1 Mol. zu 1 Mol. wird in einer Eprouvette im Ölbade erhitzt; bei circa 157° C. schmilzt die Masse, weiterhin tritt eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung ein. Sobald die Einwirkung (Aufschäumen) beendet ist, wird das Reactionsproduct, welches beim Abkühlen nicht erstarrt, in verdünnter Kalilauge eingetragen und mit Äther ausgeschüttelt. Hiedurch wird das Chinolin und Anilin, welches durch Zersetzung der beiden Säuren gebildet wurde, entfernt. Die ausgeschüttelte Flüssigkeit wird nach dem Verjagen des Äthers mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert. Der sich nun abscheidende flockige, fast weisse Niederschlag wird in

---

[1] Berl. Ber. XVI. 336.

[2] Monatshefte für Chem. 1884, pag. 30.

einer grösseren Menge Äther aufgenommen. Nach dem Abdestilliren desselben hinterbleibt ein nahezu weisser krystallinischer Rückstand, der behufs weiterer Reinigung mehrmals aus siedendem Xylol umkrystallisirt wird.

Die Identität dieses so gewonnenen Productes mit Kyklothraustinsäure war unverkennbar und konnte durch den Schmelzpunkt, der zu 249·5° C (uncorr.) gefunden wurde, bestätigt werden. (Kyklothraustinsäure schmilzt bei 252° C.) Weiters sind die äusseren Eigenschaften, die Löslichkeitsverhältnisse etc. conform den früher beschriebenen Beobachtungen. Die letzten Zweifel an der Identität wurden durch die Analyse beseitigt. Sie ergab:

I. 0·2394 Grm. Substanz gaben 0·5878 Grm. Kohlensäure und 0·0885 Grm. Wasser.

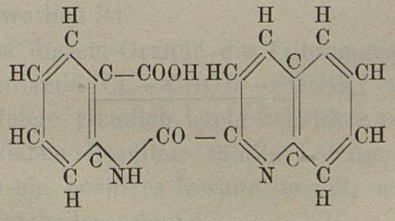
II. 0·3124 Grm. Substanz gaben 27·2 CCN bei 18° C. und 748mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{17}H_{12}N_2O_3$
C.....	69·78	—	69·86
H.....	4·28	—	4·11
N.....	—	9·89	9·58

Aus der synthetisch gewonnenen Säure haben wir durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid ein mit dem aus Kyklothraustinsäure dargestellten Anhydrid identisches Product dargestellt. Der Schmelzpunkt desselben wurde zu 196° C. gefunden, welcher mit dem seinerzeit angegebenen völlig übereinstimmt.

Nach den mitgetheilten Ergebnissen muss die Strukturformel der Kyklothraustinsäure eine kleine Abänderung erfahren, welche aus dem folgenden Schema ersichtlich wird:

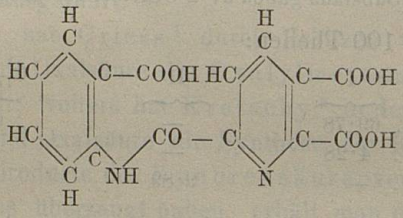


Die Ausbeute an Kyklothraustinsäure durch Zusammenschmelzen von Chinaldin und Anthranilsäure ist keine günstige

und beträgt im Maximum circa 10% der theoretischen; denn die Hauptmenge der beiden Säuren wird unter Kohlensäureabspaltung in Chinolin, beziehungsweise Anilin zerlegt.

Chinaldin- und Anthranilsäure haben die Eigenschaft beim längeren Erhitzen auf ihre Schmelztemperatur in Kohlensäure und in die genannten Basen zu zerfallen; es wird daher nur aus jenem Theil des Gemenges Kyklothraustinsäure gebildet, der sich dieser Zersetzung entzieht; so erklärt sich auch die schlechte Ausbeute.

In Folge Änderung der Strukturformel der Kyklothraustinsäure muss auch die früher gegebene Formel der Pyridanthrilsäure eine Modification erfahren, da ja diese Substanz als das nächste Oxydationsproduct der Kyklothraustinsäure erscheint. Die Formel wäre nun durch das folgende Schema auszudrücken:



Auch hier ist wie früher eine Änderung in Bezug auf die Anordnung der Gruppen CO und NH erfolgt.

Die Bildung der Kyklothraustinsäure aus Chinaldin und Anthranilsäure ist ein stringenter Beweis für die Richtigkeit der Pyα-Pyα-stellung der beiden Chinolylreste im Dichinolyl und es kann mithin die Constitution des Pyα-Pyα Dichinolyls als endgiltig festgestellt betrachtet werden.

Über eine neue Synthese und die Constitution der Harnsäure.

Von **J. Horbaczewski.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. März 1887.)

Die von mir vor einiger Zeit mitgetheilte Synthese der Harnsäure [1] aus Glycocoll und Harnstoff gestattet keinen sicheren Schluss auf die Constitution derselben und kann auf verschiedene Weise aufgefasst werden. Beim näheren Studium dieser Reaction wurden zwar Resultate erhalten, die einen Schluss auf die Constitution der Harnsäure erlauben — es wurden aber gleichzeitig auch noch andere Reactionen studirt, die eine Aufklärung über dieselbe zu geben versprachen.

In der Voraussetzung, dass die Medicus'sche Harnsäure-Formel richtig ist, da dieselbe allen bis jetzt bekannten Thatsachen allein entspricht, wurde versucht, eine Verbindung von der Medicus'schen Formel zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde zunächst Tribromacrylsäure ($CBr_2 = CBr - COOH$) mit Harnstoff geschmolzen.

Obzwar diese Reaction das gewünschte Resultat zu liefern versprach, wurde dieselbe schliesslich doch aufgegeben, weil die Darstellung einer grösseren Menge von Tribromacrylsäure nicht nur kostspielig, sondern ausserordentlich mühsam, langwierig und beschwerlich ist.

Es wurde aus diesem Grunde die Tribromacrylsäure durch Trichlormilschsäureamid ($Cl_3—CHOH—CONH_2$) ersetzt, welches auch in grosser Menge ziemlich leicht erhältlich ist und voraussichtlich zu demselben Resultate führen konnte. Dabei wurde auch thatsächlich ein positives Resultat erzielt, welches ich mir im Folgenden mitzutheilen erlaube.

---

[1] Diese Sitzungsber. Bd. 86. II. Abth. Nov.-Heft.

Die Darstellung des Trichlormilchsäureamids geschah genau nach der Vorschrift von Pinner und Fuchs,[1] die diese Verbindung schon vor längerer Zeit darstellten. Es wurde aus Chloralhydrat und Blausäure das Trichlormilchsäurenitril dargestellt und aus diesem durch Lösen in Eisessig und Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure das Trichlomilchsäureamid erhalten.

Der zur Reaction verwendete Harnstoff wurde aus cyansaurem Ammon bereitet.

Wenn man Trichlormilchsäureamid mit Harnstoff im Verhältniss von 1 Molekül zu 2 Molekülen (circa 10 Theile auf 6 Theile) vorsichtig zum Schmelzen bringt, so tritt bald eine heftige Reaction unter starker Gasentwicklung ein, die sich ohne weiteres Erwärmen steigert. Die Masse färbt sich immer dunkler und wird schliesslich unter theilweiser Verkohlung schwarzbraun und fest.

Um diese viel zu intensive und daher unbrauchbare Reaction zu mässigen, vermischt man 1 Theil Trichlormilchsäureamid mit mindestens 10 Theilen Harnstoff und nimmt das Schmelzen in kleinen Partien zu 0·1—0·2 Grm. Trichlormilchsäureamid mit 1—2 Grm. Harnstoff am besten in Eprouvetten vor. Die in der angedeuteten Weise beschickten Eprouvetten werden vorsichtig an einem kleinen Flämmchen des Bunsen'schen Brenners erwärmt. Das Gemisch schmilzt und färbt sich bald unter Gasentwicklung gelb. Man erwärmt weiter so lange, bis die geschmolzene Masse unter reichlicher Gasentwicklung dickflüssig, dann trübe, und schliesslich fast ganz fest wird. Nach dem Erkalten erhält man eine bräunlichgelb gefärbte Schmelze, die, wenn noch mehr Harnstoff angewendet wurde, nur sehr wenig gelb gefärbt ist. Sie enthält neben anderen Producten Harnsäure. Wenn man diese Schmelze in etwas Lauge löst und einen Tropfen dieser Lösung mit Salpetersäure verdampft, so erhält man eine schöne Murexidreaction.

Die Isolirung und Reindarstellung der Harnsäure geschah folgendermassen: Die Lösung der Schmelze in Lauge wurde mit Wasser stark verdünnt, mit Salmiak übersättigt und mit über-

[1] Berl. Ber. X, p. 1061.

schüssigem Ammoniak versetzt. (Ein sehr grosser Überschuss von Ammoniak ist zu vermeiden.) Diese ammoniakalische Lösung wurde mit einem Gemische von ammoniakalischer Silberlösung und Magnesiamixtur gefällt, wobei sich ein reichlicher gelatinöser Niederschlag bildete. (Wenn eine ungenügende Ammoniakmenge zugesetzt wird, so entsteht nebenbei ein körniger Niederschlag von cyanursaurem Salz, was durch entsprechenden Zusatz von Ammoniak von vorneher zu vermeiden ist, da sich diese letztere Verbindung im überschüssigen Ammoniak löst.)

Nach einigen Stunden setzt sich der Niederschlag ab. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen, der Niederschlag aufs Filtrum gebracht, mit wenig ammoniakhältigem Wasser ausgewaschen, in eine Porcellanschale gebracht, mit heissem Wasser und genügender Menge einer Lösung von reinem (salpeterfreiem) Schwefelnatrium oder Schwefelkalium übergossen und erwärmt, bis eine vollständige Zersetzung und Abscheidung von Schwefelsilber erfolgt. Das Filtrat vom Schwefelsilber wird mit heissem Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Der sich abscheidende flockige Niederschlag, der stark braun gefärbt ist und nur wenig Harnsäure enthält, da dieselbe in diesem Zustande der Reinheit noch ziemlich leicht in heissem Wasser löslich ist, wird sofort abfiltrirt, mit warmem Wasser ausgewaschen und auf diese Weise die Hauptmasse brauner, amorpher Körper aus der Harnsäurelösung entfernt. Die sauere Lösung, die nun gewöhnlich nur noch wenig gelb gefärbt ist, wird durch Durchleiten von Luft vom Schwefelwasserstoff befreit, dann mit Ammoniak übersättigt und wieder mit ammoniakalischer Silberlösung und Magnesiamixtur ausgefüllt. Der entstehende Niederschlag wird wieder mit Schwefelnatrium behandelt und die vom Schwefelsilber abfiltrirte Lösung mit Salzsäure angesäuert. Wenn der herausfallende Niederschlag noch stärker gefärbt ist, so wiederholt man die Operation der Füllung der zuvor mit Wasser verdünnten Flüssigkeit mit ammoniakalischer Silberlösung und Magnesiamixtur noch einmal, bis der im Filtrat von Schwefelsilber durch Salzsäure erzeugte Niederschlag nur noch schwach gelblich gefärbt ist. Derselbe ist sofort nach der Fällung flockig, wird aber nach einigem Stehen krystallinisch, indem sich die für

die Harnsäure charakteristischen Krystalle ausscheiden. Dieselben sind aber, auch wenn der flockige Niederschlag nur wenig gelb gefärbt war, noch immer stark gelbbraun gefärbt und mit amorphen Körpern vermischt. Die Entfernung dieser Verunreinigungen kann nur durch Behandlung mit Natriumamalgam bewerkstelligt werden. Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und diesen letzteren abermals mit Äther aus, trocknet, suspendirt im Wasser und gibt Natriumamalgam, bis vollständige Lösung erfolgt. Die nun resultirende filtrirte Lösung ist gewöhnlich nur sehr wenig gefärbt und nach dem Ansäuern derselben mit Salzsäure fällt die Harnsäure fast ganz farblos und wird bald krystallinisch. Sollte dieselbe noch nicht ganz rein sein, so löst man den Niederschlag in concentrirter Schwefelsäure und fällt diese Lösung mit Wasser. Die auf diese Weise gereinigte Harnsäure ist, wenn richtig gearbeitet wurde, vollkommen rein und zeigt alle Eigenschaften der im Thierleibe gebildeten Harnsäure. Sie ist unlöslich im Wasser und Säuren, leicht löslich in Kali- und Natronlauge, wird aus diesen Lösungen durch Säure niedergeschlagen, wenig löslich im Ammoniak, unlöslich in Alkohol und Äther. Aus der eben angegebenen Reinigungsmethode geht hervor, dass sie sich auch in dieser Hinsicht wie die natürliche Harnsäure verhält. Sie zeigt ferner Murexidreaction und reducirt alkalische Kupferlösung und Silberlösung.

Bei der Elementaranalyse der bei 105—110° C. getrockneten Substanz wurden folgende Zahlen erhalten:

1. 0·1031 Grm. Substanz gaben 29·0 Ccm. Stickstoff; gemessen bei 6·5° C. und 739 Mm. Barometerstand = 33·24 pCt. Stickstoff;

2. 0·1608 Grm. Substanz gaben 0·0420 Grm. Wasser, entsprechend 0·00466 Grm. Wasserstoff = 2·89 pCt. und 0·2100 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0·0573 Grm. Kohlenstoff = 35·63 pCt.

	Berechnet für $C_5H_4N_4O_3$	Gefunden
C	35·71 pCt.	35·63 pCt.
H	2·39 „	2·89 „
N	33·33 „	33·24 „

Was die Ausbeute anbelangt, so beträgt dieselbe etwa 15 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute.

Die Einwirkung von Harnstoff auf Trichlormilchsäureamid wurde meines Wissens bis nun zu nicht untersucht. Dagegen finden sich in der Literatur Angaben über die Einwirkung von Harnstoff auf Trichlormilchsäure. So erhielt Cech [1] aus Trichlormilchsäure und Harnstoff eine Verbindung, der er die Formel $C_4H_8Cl_2N_4O_2$ gibt, die aber näher gar nicht untersucht ist.

Pinner [2] fand dagegen, dass die Trichlormilchsäure mit Harnstoff und wenig Wasser erwärmt, sich unter Kohlensäure- und Salzsäure-Abspaltung zersetzt und schliesslich in Glyoxal übergeht, welches mit dem Harnstoff Acetylenharnstoff liefert. Beim Erwärmen ohne jeden Wasserzusatz bildete sich ausserdem wahrscheinlich Dichlorvinylharnstoff.

Als ich diese Abhandlung im Original studirte, fand ich zu meiner Überraschung, dass Pinner damals von denselben Gedanken geleitet, wie ich sie eingangs dargelegt habe, durch Einwirkung von Harnstoff auf Trichlormilchsäure zur Harnsäure gelangen wollte und dass dieser Versuch resultatlos geblieben ist, indem Pinner keine Harnsäure erhielt. Es ist auffallend, dass sich aus der Trichlormilchsäure und Harnstoff keine Harnsäure bildet, während das Trichlormilchsäureamid eine solche liefert.

Ich bin vorläufig noch nicht in der Lage, diese Thatsache bestimmt zu erklären, es wären aber zwei Möglichkeiten nicht ausgeschlossen. Vielleicht ist die Amidgruppe des Trichlormilchsäureamids für die Reaction doch von Belang, weil dieselbe sich mit dem Harnstoffrest unter Entstehung von Ammoniak leichter abspalten dürfte, als die OH-Gruppe des Carboxyls unter Wasserabscheidung. Man kann sich vorstellen, dass infolge dessen die Zersetzung des ganzen Trichlormilchsäuremoleküls unter Kohlensäureabspaltung nicht so leicht vor sich geht und daher Harnsäure entsteht. Ich habe auch aus diesem Grunde nicht Trichlormilchsäure, sondern das Amid angewendet, weil mir diese Verbindung im obigen Sinne reactionsfähiger erschien.

---

[1] Berl. Ber. Bd. XI, p. 726.

[2] Berl. Ber. Bd. XVII, p. 1997.

Die zweite Möglichkeit, die mir noch wahrscheinlicher und von mehr Belang erscheint, ist, dass die Versuchsbedingungen beim Pinner'schen Versuche für die Harnsäurebildung vielleicht ungünstig sind. Ich will diese Möglichkeit prüfen, da es möglich ist, dass sich bei anderen Versuchsbedingungen auch aus der Trichlormilchsäure Harnsäure bilden wird.

Was den Verlauf der Reaction in unserem Falle anbelangt, so bildet sich bei derselben ausser Harnsäure eine reichliche Menge Cyanursäure,[1] Kohlensäure, Ammoniak, Salzsäure, Wasser neben anderen nicht weiter untersuchten Producten. Obzwar die Ausbeute an Harnsäure bei dieser Reaction nicht sehr gut ist, so muss man sich doch die Entstehung der Harnsäure bei derselben nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_3Cl_3H_4O_2N}_{\text{Trichlormilchsäureamid}} + \underbrace{2CON_2H_4}_{\text{Harnstoff}} =$$

$$= \underbrace{C_5H_4N_4O_3}_{\text{Harnsäure}} + H_2O + NH_4Cl + 2HCl$$

denken.

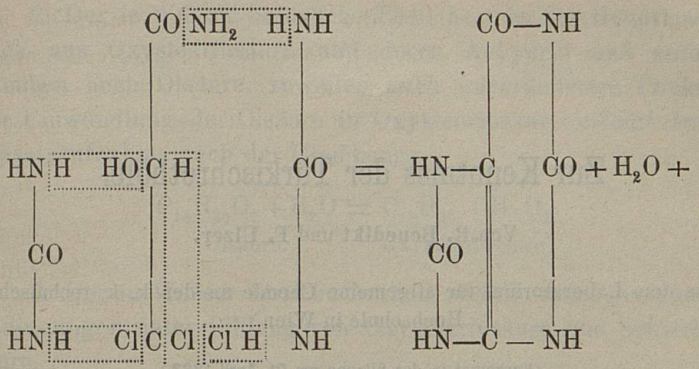
Die nicht sehr gute Ausbeute an Harnsäure erklärt sich einerseits damit, dass bei der hohen Temperatur, bei der die Reaction verläuft, schon gebildete Harnsäure zersetzt werden kann und andererseits dadurch, dass ein grosser Theil des doch ziemlich leicht zersetzlichen Trichlormilchsäureamids sich unter Kohlensäureabspaltung zersetzt und dadurch für die Harnsäurebildung verloren geht.

Die Reaction wird durch das folgende Schema veranschaulicht:

---

[1] Die Elementaranalyse ergab:

	Berechnet für $C_3H_3N_3O_3$	
C	—28·06 Proc.	—28·00 Proc.
H	— 2·58 „	— 2·32 „
N	—32·30 „	—32·55 „



$$NH_4Cl + 2HCl$$

und führt nothwendigerweise zu der zuerst von Medicus angegebenen Formel, welche hiemit auch durch einen synthetischen Versuch bestätigt erscheint. Demnach muss die Harnsäure als Acrylsäurediureid bezeichnet werden.

Zur Kenntniss der Türkischrothöle.

Von **R. Benedikt** und **F. Ulzer.**

(Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1887.)

Das Türkischrothöl des Handels, welches als Beize in der modernen Türkischrothfärberei dient, wird bekanntlich in der Weise dargestellt, dass man concentrirte Schwefelsäure in dünnem Strahle in gut gekühltes Ricinusöl einfliessen lässt, wobei die Temperatur nur wenig steigt und keine nennenswerthe Entwicklung von schwefliger Säure stattfindet. Nach einigem Stehen vermischt man mit möglichst kaltem Wasser, zieht die saure Schichte ab, wäscht das Öl einige Male mit Kochsalzlösung und neutralisirt endlich ganz oder theilweise mit Ammoniak.

Müller-Jacobs,[1] Liechti und Suida,[2] Saytzew,[3] Ssabanejew[4] und Andere haben die bei dieser Reaction verlaufenden chemischen Processe studirt, wobei sie, der grösseren Einfachheit halber, nicht vom Ricinusöl, sondern vom Oliven- oder Mandelöl, endlich auch von reiner Ölsäure ausgegangen sind.

Aus diesen Untersuchungen geht Folgendes unzweifelhaft hervor:

1. Das bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Triolein entstehende Product besteht aus zwei Theilen, von denen der eine in Wasser löslich, der andere darin unlöslich ist.

---

[1] Dingler's polyt. Journ. 251.499 und 254.302.

[2] Mittheilungen des technologischen Gewerbemuseums in Wien. I. Band. S. 7 und 58.

[3] Ber. d. deutschen chem. Ges. 19. III. 541.

[4] Ber. d. deutschen chem. Ges. 19. III. 239.

2. Der in Wasser unlösliche Theil besteht der Hauptmasse nach aus Oxystearinsäure und deren Anhydrid und enthält daneben noch Ölsäure, zuweilen auch unverändertes Trioleïn. Die Umwandlung der Ölsäure in Oxystearinsäure erfolgt durch Wasseraufnahme nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Ölsäure.}}{C_{18}H_{34}O_2} + H_2O = \underset{\text{Oxystearinsäure.}}{C_{18}H_{35}.OH.O_2}$$

3. Der in Wasser lösliche Antheil zerfällt unter geeigneten Bedingungen unter Bildung von Oxystearinsäure und Schwefelsäure.

Über die Natur des wasserlöslichen Antheils sind die Ansichten getheilt.

Liechti und Suida halten ihn für ein Gemenge aus Oxystearinsäure- und Oxyoleïnsäure-Glycerin-Schwefelsäureester mit den Formeln:

$$\left.\begin{matrix} C_{18}H_{33}O_3 \\ SO_4 \\ C_{18}H_{33}O_3 \end{matrix}\right\} C_3H_5.OH \qquad \text{und} \qquad \left.\begin{matrix} C_{18}H_{35}O_3 \\ SO_4 \\ C_{18}H_{35}O_3 \end{matrix}\right\} C_3H_5.OH$$

Diese Ansicht ist schon von Müller-Jacobs widerlegt worden, indem er gezeigt hat, dass Ölsäure dasselbe Product liefert, wie Triolëin. Wir haben die Versuche wiederholt und diese Angabe Müller-Jacobs' bestätigt gefunden.

Die Formeln von Liechti und Suida sind auch schon desshalb ausgeschlossen, weil sie neutralen Körpern zukommen, während die in Frage stehenden Verbindungen starke Säuren sind.

Derartige Ester müssten ferner durch Kalilauge sehr leicht verseifbar sein. Wie wir unten zeigen, gelingt es jedoch nicht, das wasserlösliche Öl durch Kochen mit concentrirten Laugen zu zerlegen.

Endlich ergaben nach Benedikt und Zsigmondy[1] ausgeführte Bestimmungen immer nur geringe Mengen Glycerin.

Müller-Jacobs und Ssabenejew halten das lösliche Öl für Sulfosäuren, und zwar der erstere für Sulfoleïn-, der letztere für Sulfoxystearinsäure.

---

[1] Chemiker-Zeitung 9, Nr. 55.

$C_{17}H_{32}\begin{cases} SO_3H \\ COOH \end{cases}$ Sulfoleïnsäure.

$C_{17}H_{33}\begin{cases} OH \\ SO_3H \\ COOH \end{cases}$ Sulfoxystearinsäure.

Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, auf ganz anderem Wege die Sulfosäure einer höheren Fettsäure darzustellen, um zu erfahren, ob sich die dieser Körpergruppe angehörigen Verbindungen den wasserlöslichen Türkischrothölsäuren ähnlich verhalten, und sind in der Weise zum Ziele gelangt, dass wir zuerst ein schwefelhaltiges Ölsäurederivat darstellten, welches wir vorläufig Schwefelölsäure nennen, und dasselbe dann oxydirten.

Darstellung einer Sulfofettsäure.

Je 100 Grm. reine Ölsäure werden zwei Stunden mit 10 Grm. Schwefel im Ölbade auf 200—220° C. erhitzt. Dann hat die anfangs sehr starke Entwicklung von Schwefelwasserstoff nachgelassen und der Schwefel ist vollständig gelöst. Man lässt erkalten, entfernt eine geringe krystallinische Ausscheidung durch Filtriren, löst das Öl im dreifachen Volumen Alkohol auf, übersättigt die Lösung mit Ammoniak, verdünnt mit Wasser und fällt mit Chlorbaryum. Man schüttelt hierauf den in der Flüssigkeit suspendirten Niederschlag wiederholt mit Äther aus und entfernt dadurch das Barytsalz der unverändert gebliebenen Ölsäure. Nach Entfernung der Ätherschichte wird der Niederschlag mit Salzsäure zersetzt und neuerdings mit Äther ausgeschüttelt, in welchen nun die Schwefelölsäure übergeht. Sie hinterbleibt beim Verdunsten des Äthers als dunkelgefärbtes Öl, welches nur geringe Neigung zum Festwerden zeigt. Ihre Reindarstellung und Entfärbung ist uns bisher nicht gelungen.

Sie ist auch im Vacuum nicht unzersetzt flüchtig, sondern zerfällt in ein neutrales schwefelhaltiges Öl und eine feste schwefelfreie Säure.

Der Schwefelgehalt der rohen Schwefelölsäure wurde zu 10·99% gefunden, während die Formel $C_{18}H_{32}SO_2$ 10·26% Schwefel verlangt.

Zur Darstellung einer Sulfofettsäure haben wir sowohl die in der beschriebenen Weise gewonnene Schwefelölsäure als

auch direct das Einwirkungsproduct von Schwefel auf käufliche Ölsäure benützt und dabei die gleichen Resultate erhalten.

Je 100 Grm. der Schwefelölsäure wurden in 1·5 Liter zehnprocentiger Kalilauge gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit drei Litern 5procentiger Permanganatlösung oxydirt. Nach dem Abfiltriren des Manganhyperoxydes wurde mit Salzsäure nahezu neutralisirt, dann mit Essigsäure angesäuert, mehrmals filtrirt, und zur Entfernung von nicht oxydirten Fettsäuren einmal mit Äther ausgeschüttelt. Die wässerige, schwach essigsaure Schichte, welche noch den grössten Theil der Sulfofettsäure enthält (ein kleiner Theil ist in den Äther gegangen), wird mit Chlorbaryumlösung versetzt, wobei man einen weissen, schweren Niederschlag von sulfofettsaurem Baryt erhält.

Dieser Niederschlag wird mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, dann in einer Reibschale mit Wasser angerührt und endlich in einem Kolben mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure erst einige Stunden in der Kälte, dann bei 40—50° digerirt. Man lässt absitzen, decantirt durch ein Filter und extrahirt noch einige Male mit schwach angesäuertem Wasser. Auf diese Weise gelingt es, den grössten Theil der Sulfofettsäure in Lösung zu bekommen.

Man versetzt die Flüssigkeit nun mit einer gesättigten Glaubersalzlösung, wobei sich die Sulfosäure als schwere Ölschichte abscheidet. Schüttelt man nun mit Äther aus, so erhält man drei scharf begrenzte Schichten, von denen die oberste eine verdünnte ätherische Lösung der Sulfosäure, die mittlere ätherhaltige Sulfosäure ist. Die beiden oberen Schichten werden abgehoben und gemeinschaftlich aus dem Wasserbade abdestillirt, wobei ein dunkelgelbes bis braunes, dickflüssiges Öl zurückbleibt.

Die auf diesem Wege dargestellte Sulfofettsäure ist noch keineswegs rein und enthält insbesondere noch Wasser, welches auch nach wochenlangem Stehen im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure noch nicht vollständig entfernt war. Sie gibt keine krystallisirbaren Salze und wir haben um so eher auf eine Reindarstellung verzichtet, als es uns nur um den qualitativen Vergleich mit den löslichen Säuren aus Türkischrothöl zu thun war.

Wir lassen somit vorläufig dahingestellt sein, welche Formel unsere Sulfofettsäure hat. So viel lässt sich aber aus ihrer Synthese, zusammengehalten mit ihrem sehr stark sauren Charakter und der leichten Löslichkeit in Wasser, mit Bestimmtheit schliessen, dass sie eine wahre Sulfosäure sein muss. Die Ermittlung ihres Jodadditionsvermögens nach v. Hübl hat ferner ergeben, dass sie sich von einer gesättigten Säure ableitet.

Von den Salzen, die sämmtlich amorph und leicht schmelzbar sind, haben wir das Barytsalz durch Fällen der mit Essigsäure angesäuerten Lösung mit Chlorbaryum hergestellt. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und zerrieben. Wir haben zur beiläufigen Orientirung den Schwefel- und Baryumgehalt des Salzes bestimmt, wobei natürlich scharf stimmende Zahlen nicht zu erwarten waren.

	Gefunden	Ber. für sulfoxystearinsauren Baryt $C_{18}H_{35}SO_6ba$
Ba....	18·29	15·30
S.....	6·83	7·15

Vergleich der Sulfofettsäure mit der löslichen Türkischrothölsäure.

Die aus Schwefelölsäure dargestellte Sulfofettsäure und die lösliche Fettsäure des Oliven-Türkischrothöles verhalten sich in vielen Beziehungen gleich.

Beide sind mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, ihre wässerigen Lösungen schäumen beim Schütteln. Sie lassen sich daraus mit Kochsalz, mässig verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure aussalzen, und sammeln sich als schwere Öle auf dem Boden der Gefässe an. Schüttelt man sodann mit Äther aus, so erhält man drei Schichten, indem die Säuren in Äther schwer löslich sind und sich stark ätherhaltig als Mittelschichte absondern. Mit Blei-, Kupfer-, Kalk-, Barytsalzen geben sie amorphe, meist schmierige Niederschläge.

Auch in ihrem Verhalten gegen concentrirte kochende Ätzlaugen verhalten sie sich ganz ähnlich.

Wir haben zu diesem Vergleiche die nach Liechti und Suida bereitete lösliche Fettsäure durch wiederholtes Lösen in Wasser, Ausschütteln der wasserunlöslichen Fettsäuren mit Äther und Aussalzen möglichst vollständig von Ölsäure und Oxyfettsäuren befreit.

Je 5 CC. der beiden zu vergleichenden Säuren wurden mit 100 CC. 20procentiger Kalilauge sieben Stunden am Rückflusskühler gekocht und nach dem vollständigen Erkalten mit genau gleichen Mengen verdünnter Salzsäure angesäuert. Aus beiden Flüssigkeiten scheiden sich Öltropfen aus, welche zu Boden sinken. Beim Schütteln mit Äther nimmt derselbe ein wasserlösliches Öl auf (dasselbe war durch Chlorkalium ausgesalzen gewesen); auch aus der löslichen Oliven-Türkischrothölsäure entsteht nicht die geringste Menge einer festen unlöslichen Fettsäure.

Daraus folgt, dass keine der beiden Säuren durch kochende concentrirte Laugen angegriffen wird.

Die Angabe von Liechti und Suida, dass die Türkischrothölsäure durch kochende Alkalien zerlegt wird, rührt wohl daher, dass die heisse Lösung nach dem Kochen mit Salzsäure stark angesäuert wurde, wodurch dann die Zersetzung erfolgt.

Nur in einem einzigen Punkte zeigen die beiden Säuren ein wesentlich verschiedenes Verhalten.

Die Sulfofettsäure wird weder durch verdünnte kochende Salzsäure, noch selbst beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150° zerlegt.

Die Säure aus Türkischrothöl spaltet sich leicht in Schwefelsäure und Oxystearinsäure, wenn man sie mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure (z. B. 1 : 6) kocht.

Diese Verschiedenheit im Verhalten der beiden Säuren beweist, dass die Säure aus Türkischrothöl keine echte Sulfosäure sein kann. Gerade aus ihrem Verhalten gegen kochende Alkalien und verdünnte Säuren kann aber geschlossen werden, dass sie in die Classe der Ätherschwefelsäuren gehört.

So ist es bekannt, dass verdünnte Lösungen der Äthylschwefelsäure sich bei längerem Stehen, rascher beim Kochen, in Alkohol und Schwefelsäure spalten, und dass diese Zersetzung durch verdünnte Mineralsäuren noch beschleunigt wird. Dagegen

bleibt die Äthylschwefelsäure beim Kochen mit concentrirter Kalilauge unverändert.

Liechti und Suida, welche die aus Triolein und aus Ölsäure erhaltenen löslichen Fettsäuren für verschieden halten, haben die aus der Ölsäure entstehende lösliche Säure schon ganz richtig als „sauren Schwefelsäureester der Oxystearinsäure" erkannt und ihre Entstehung und den Zerfall in Schwefelsäure und Oxystearinsäure nach folgenden Gleichungen erklärt:

$$1)\ \underset{\text{Ölsäure.}}{C_{18}H_{34}O_2} + H_2SO_4 = \underset{\text{Oxystearinschwefelsäure.}}{C_{18}H_{35}(OSO_3H)O_2}$$

$$2)\ \underset{\text{Oxystearinschwefelsäure.}}{2C_{18}H_{35}(OSO_3H)O_2} + H_2O = \underset{\text{Oxystearinsäure.}}{C_{18}H_{35}(OH)O_2} + H_2SO_4$$

Wir haben uns durch wiederholte Versuche überzeugt, dass die löslichen Fettsäuren aus Oliven-Türkischrothöl und Ölsäure-Türkischrothöl vollkommen identisch sind und dass insbesondere auch die letzteren durch blosses Kochen in wässeriger Lösung nicht zerlegt werden. Zu diesem Versuche muss von Äther vollkommen befreite Säure verwendet werden, da die ätherhaltige folgendes auffallende Verhalten zeigt, welches leicht zu Täuschungen Anlass geben kann.

Erwärmt man nämlich die klare, wässerige Lösung einer ätherhaltigen Oxystearinschwefelsäure, so trübt sie sich sofort unter Ausscheidung von Öltropfen, welche sich aber wieder vollständig auflösen, sobald der Äther durch Kochen vollständig ausgetrieben ist. Bei weiterem Kochen findet keine neuerliche Trübung statt.

Aus dieser Auffassung des löslichen Theiles des Türkischrothöles aus Olivenöl und aus Ölsäure als Oxystearinschwefelsäure erklärt sich auch das gegenüber den anderen Ölen abweichende Verhalten des Ricinusöls gegen Schwefelsäure.

Ricinus-Türkischrothöl.

Zum Vergleiche der Türkischrothöle aus Olivenöl, Cottonöl (Baumwollensamenöl) und Ricinusöl haben wir aus diesen Tür-

kischrothölen die „Gesammtfettsäuren“ dargestellt, wozu wir einerseits den der Reaction entgangenen Antheil der Triglyceride verseifen, andererseits aber auch die Fettschwefelsäuren in Oxyfettsäuren und Schwefelsäure zerlegen mussten. Wir erreichten dies in folgender Weise:

In je 500 Grm. der ursprünglichen Öle wurden zum Zwecke der Umwandlung in die entsprechenden Türkischrothöle 200 Grm. concentrirte Schwefelsäure unter beständigem Umrühren langsam eintropfen gelassen und die Massen nach 24 Stunden erst mit kaltem Wasser, dann mit Kochsalzlösung gewaschen. Jedes Öl wurde nun mit dem doppelten Volumen 50-procentigen Alkohols übergossen und mit 250 Grm. Kalihydrat gekocht. Die Lösung wurde in viel Wasser eingegossen, mit Schwefelsäure stark sauer gemacht und einige Stunden anhaltend gekocht, worauf sich die Fettsäuren als klare Schichte auf der Oberfläche abschieden. Dabei haben wir beobachtet, dass die Zerlegung der Fettschwefelsäure aus Ricinusöl am raschesten erfolgt.

Die wässerige Flüssigkeit wurde sodann abgezogen und die Fettsäuse bei circa 50° C. durch Papier filtrirt.

Nach dem Erkalten zeigt sich, dass die Fettsäure aus Cottonöl ganz und die Olivenfettsäure fast vollständig fest werden, während die Fettsäuren aus Ricinusöl flüssig bleiben und erst nach längerem Stehen eine nicht sehr beträchtliche krystallinische Ausscheidung geben.

Von diesen Fettsäuremischungen wurden je 30 Grm. in der von uns[1] beschriebenen Art acetylirt und die Acetylzahlen bestimmt. Ausserdem haben wir die Acetylzahlen der Fettsäuren aus verschiedenen käuflichen Türkischrothölen ermittelt, und endlich den gleichen Versuch für den in Wasser löslichen und unlöslichen Antheil des Ricinus-Türkischrothöles separat durchgeführt.

Wie die folgende Tabelle zeigt, hat sich ergeben, dass die Acetylzahl der Säuren aus Olivenöl und Cottonöl, entsprechend der Umwandlung der darin enthaltenen flüssigen ungesättigten Fettsäuren in Oxyfettsäuren, wesentlich gestiegen ist, während die Zahlen für das Ricinusöl nahezu gleich geblieben sind.

---

[1] Monatshefte für Chemie 8.41.

Türkischrothöle	Fettsäuren aus den Türkischrothölen			Fettsäuren aus den ursprünglichen Ölen
	Säure-Zahl	Verseifungszahl	Acetylzahl	Acetylzahl
Oliven-Türkischrothöl	151·6	255·6	104·0	4·7
Cotton-Türkischrothöl.....	178·7	231·4	52·7	16·6
Ricinus-Türkischrothöl	140·0	283·4	143·4	142·1
Ric.-T. R.-Öl, löslicher Antheil	139·2	286·4	147·2	—
Ric.-T. R.-Öl, unlöslicher Theil	153·5	278·5	125·0	—
Ric.-T. R.-Öl von Javal	152·0	301·0	149·0	—
Ric.-T. R.-Öl, Apollokerzenfabrik in Wien.....	141·1	291·3	150·2	—
Berechnet für Oxystearinsäure	164·0	328·0	164·0	—
„ „ Ricinolsäure...	165·0	330·0	165·0	—
„ „ Dioxystearins. .	140·25	420·75	280·5	—

Der Unterschied im Verhalten des Olivenöls und Ricinusöls erklärt sich aus der verschiedenen Constitution der Ölsäure und Ricinusölsäure.

Die letztere kann sich als Oxysäure unter Wasseraustritt mit Schwefelsäure zu einer Ätherschwefelsäure vereinigen, und muss dann bei der Zerlegung wieder Schwefelsäure und Ricinusölsäure gaben:

1) $C_{18}H_{33}O_2.OH + H_2SO_4 = C_{18}H_{33}O_2.OSO_3H + H_2O$
Ricinolsäure. Ricinolschwefelsäure.

2) $C_{18}H_{33}O_2.OSO_3H + H_2O = C_{18}H_{33}O_2.OH + H_2SO_4$
Ricinolschwefelsäure. Ricinolsäure.

Die Entstehung der Ricinolschwefelsäure ist somit der Bildung von Äthylschwefelsäure aus Alkohol und Schwefelsäure analog, während sich Ölsäure nach Art des Äthylens mit Schwefelsäure zu Oxystearinschwefelsäure vereinigt.

Das Ricinus-Türkischrothöl unterscheidet sich somit vom Oliven-Türkischrothöl dadurch, dass es den sauren Schwefelsäureester einer ungesättigten Säure, das letztere aber das entsprechende Derivat einer gesättigten Säure enthält.

Dies wird durch die Jodzahlen der durch Zersetzung des löslichen Theiles der Türkischrothöle erhaltenen Fettsäuren bestätigt.

Die Säure aus Oliven-Türkischrothöl addirt kein Jod.

Für die Säure aus Ricinus-Türkischrothöl fanden wir die Jodzahl 77·3, während Ricinolsäure 85·2 Procente Jod zu addiren vermag.

Daraus erklärt sich, dass das Ricinus-Türkischrothöl noch eine grosse Oxydationsfähigkeit besitzt, welche dem Oliven-Türkischrothöl abgeht, und dass somit das erstere eine weit bessere Beize für die Türkischrothfärberei abgeben muss.

Aus den Fettsäuren des Ricinus-Türkischrothöles scheidet sich, wie oben erwähnt, bei längerem Stehen ein krystallinischer Körper in geringer Menge aus, welcher nach der vorläufigen Analyse als eine Dioxystearinsäure anzusehen ist, und deren Bildung analog der Entstehung der Oxystearinsäure aus Ölsäure erklärt werden kann. Wir sind damit beschäftigt, diese Säure in grösserem Massstabe darzustellen und zu studiren.

Über Glyoxal-Önanthylin und dessen Abkömmlinge.

Von **Dr. M. Karcz.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1887.)

I. Methode der Darstellung und Eigenschaften.

Das Glyoxal-Önanthylin, welches zum ersten Male Prof. Radziszewski[1] durch Einwirkung von Glyoxal auf Önanthylaldehydammoniak in alkoholischer Lösung erhalten hatte, habe ich in grösserer Menge durch Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemenge von Glyoxal und Önanthylaldehyd dargestellt.

Das Gemenge der beiden Körper wurde nämlich mit Ammoniak im Gaszustande unter sorgfältiger Kühlung mit kaltem Wasser gesättigt, und die übersättigte Masse mit Baryumhydrat gekocht, so lange noch Ammoniak entwich. Um die Base von den gebildeten Baryumsalzen zu trennen, wurde das Product mit Alkohol extrahirt, und nach Verdampfen der alkoholischen Lösung blieb eine syrupdicke Flüssigkeit zurück, welche wesentlich bei 290°—310° C. siedete und in der Vorlage erstarrte. Durch mehrmalige fractionirte Destillation im Wasserstoffstrome gereinigt, siedete der Körper bei 294—296° C. und gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0·2104 Grm. der Substanz lieferten 0·54274 CO_2 und 0·19945 H_2O.

II. 0·2104 Grm. der Substanz lieferten 0·54772 CO_2 und 0·19896 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{16}N_2$	Gefunden I	Gefunden II
C	71·053	70·351	70·998
H	10·526	10·532	10·503
N	18·421	—	—
	100		

[1] Ber. d. deutschen chem. Ges. 16—748.

Die beschriebene Einwirkung verläuft also gemäss der Gleichung:

$$C_2H_2O_2 + C_7H_{14}O + 2NH_3 = C_9H_{16}N_2 + 3H_2O$$

Das Glyoxal-Önanthylin ist ein fester, schneeweisser, aus mikroskopischen Krystallen zusammengesetzter Körper, es siedet constant bei 294—296° C. (B. 732 Mm. t_B 21·5° C.) und schmilzt bei 50—51° C. Prof. Radziszewski gibt den Schmelzpunkt dieser Base auf 84° C. an, und eine so grosse Differenz rührt unzweifelhaft von der Eigenschaft des Körpers, in zwei allotropischen Formen aufzutreten. Dafür spricht auch der Umstand, dass Prof. Radziszewski bei dem von ihm dargestellten Glyoxal-Äthylin[1] ebenfalls zwei allotropische Formen beobachtet hatte.

Es löst sich leicht in Methyl und Äthyl-Alkohol, in Benzol und Äther und krystallisirt am besten aus Ligroin. In kaltem sowie auch in warmem Wasser ist es unlöslich.

Salze des Glyoxal-Önanthylins.

Das Glyoxal-Önanthylin löst sich in allen verdünnten Säuren auf unter Bildung entprechender Salze; dieselben ziehen aber so begierig Feuchtigkeit an der Luft an, dass nur das oxalsauere Glyoxal-Önanthylin und die Platindoppelsalze in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden konnten.

Chlorwasserstoffsaueres Glyoxal-Önanthylin $C_9H_{16}N_2HCl$ entsteht durch Auflösen der Base in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, und krystallisirt in dünnen, langen, farblosen Nadeln, welche an der Luft augenblicklich zerfliessen.

Bromwasserstoffsaueres Glyoxal-Önanthylin $C_9H_{16}N_2HBr$ krystallisirt ganz ähnlich wie das chlorwasserstoffsauere Salz, und zerfliesst an der Luft.

Die Darstellung von schwefelsauerem, salpetersauerem und essigsauerem Glyoyal-Önanthylin ist wegen der hygroskopischen Eigenschaften dieser Salze nicht gelungen.

Das oxalsauere Glyoxal-Önanthylin $(C_9H_{16}N_2)_2 C_2H_2O_4$ entsteht durch Auflösen von Glyoxal-Önanthylin in einer

[1] Private Mittheilung.

wässerigen Lösung von Oxalsäure, und bildet schneeweisse Krystallgruppen, welche bei 121° C. schmelzen. Die Analyse derselben gab folgende Resultate:

I. 0·2431 Grm. Substanz lieferten bei +20, 1° C. und bei 744 Mm. Druck 30·93 Ctm. N = 0·034601 Grm.

II. 0·1901 Grm. Substanz lieferten bei +19·8° C. und bei 742 Mm. Druck 24·78 Ctm. N = 0·027751 Grm.

Berechnet für $(C_9H_{16}N_2)_2C_2H_2O_4$	Gefunden I	Gefunden II
N = 14·21 Procent	14·23	14·59 Procent.

Das malonsauere und das citronensauere Glyoxal-Önanthylin sind syrupdicke Flüssigkeiten und konnten nicht in krystallinischem Zustande erhalten werden.

Das Platindoppelsalz des chlorwasserstoffsaueren Glyoxal-Önanthylins $(C_9H_{16}N_2HCl)_2\ PtCl_4$ bildet pomeranzengelbe Krystallgruppen, welche sowohl in kaltem Wasser, als auch in Alkohol und Äther leicht löslich sind. Die Analyse derselben ergab folgende Resultate:

I. 0·1845 Grm. Substanz lieferten 0·05017 Grm. Platin.
II. 0·2001 „ „ „ 0·05441 „ „
III. 0·1100 „ „ „ 0.02986 „ „

Berechnet für $(C_9H_{16}N_2HCl)_2PtCl_4$	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III
Pt = 27·243 Procent	27·192	27·191	27·145 Procent.

Das Platindoppelsalz des bromwasserstoffsaueren Glyoxal-Önathylins $(C_9H_{16}N_2HBr)_2PtCl_4$ stellt unter dem Mikroskop ein purpurrothes, krystallinisches Pulver dar. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem und warmem Wasser und viel leichter in Alkohol und in Äther. Die Analyse desselben gab folgende Resultate:

I. 0·2500 Grm. der Substanz lieferten 0·06047 Grm. Platin.
II. 0·3371 „ „ „ „ 0·08158 „ „

Berechnet für $(C_9H_{16}N_2HBr)_2PtCl_4$	Gefunden I	Gefunden II
Pt = 24·205 Procent	24·188	24·200 Procent.

II. Darstellung der Oxalinbasen.

1. Oxalmethyl-Önanthylin.

$C_9H_{15}(CH_3)N_2$

Eine Lösung des Glyoxal-Önanthylins in Methylalkohol wurde mit der theoretisch berechneten Menge von Jodmethyl mehrere Stunden lang im Kolben am Rückflusskühler erhitzt und der nach Abdestilliren des Methylalkohols zurückgebliebene Rückstand mit einer concentrirten Lösung von Kalilauge behandelt. Das ausgeschiedene Öl wurde mittelst Chlorcalium getrocknet und durch Destillation gereinigt. Es stellt eine farblose ölige Flüssigkeit von unangenehmem durchdringenden Geruch, welcher an den frisch gekochter Krebse erinnert; siedet bei 261—263°C. (B 752 Mm. t_B 16,5° C.) und besitzt bei 16·5° C. ein specifisches Gewicht 0,9282. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen in Methyl, Äthylalkohol und in Äther.

Das Oxalmethyl-Önanthylin zeigt dieselben Reactionen der Alkaloide[1], wie alle anderen zu dieser Gruppe gehörenden Basen.

Mit schwefelsauerem Kupfer gibt es einen blauen Niederschlag.

Mit $HgCl_2$ einen weissen,
„ $AgNO_3$ einen weissen krystallinischen,
„ $Hg_2(NO_3)_2$ einen grauen,
„ Phosphorwolframsäure einen weissen,
„ Pikrinsäure einen gelben Niederschlag.

Das Oxalmethyl-Önanthylin verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Freiwerden von Wärme mit Jodmethyl und scheidet durchsichtige Krystalle von der Zusammensetzung $C_9H_{15}(CH_3)N_2.CH_3J$ ab. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol und unlöslich in Äther. Sie gehören dem rhombischen Systeme an, und schmelzen bei 123—124° C.

Das Platindoppelsalz des chlorwasserstoffsaueren Oxalmethyl-Önanthylins $(C_9H_{15}(CH_3)N_2.HCl)_2PtCl_4$ krystallisirt in hellpomeranzengelben goldglänzenden Blättchen und

[1] Ber. d. deutschen chem. Ges. 10—488.

löst sich leicht in Alkohol, Äther und in Wasser. Die Analyse derselben gab folgende Resultate:

I. 0·2480 Grm. der Substanz lieferten 0·06488 Grm. Platin.
II. 0.2711 „ „ „ „ 0·07099 „ „

Berechnet für $C_9H_{15}(CH_3)N_2HCl)_2PtCl_4$	Gefunden I	Gefunden II
Pt=26·212 Procent	26.161	26.185 Procent.

2. Oxaläthyl-Önanthylin.

$C_9H_{15}(C_2H_5)N_2$.

Das Oxaläthyl-Önanthylin entsteht durch Kochen einer Lösung von Glyoxal-Önanthylin in Äthylalhokohol mit Äthyl-bromid. Der nach Abdestilliren des überschüssigen Bromäthyls und Äthylalkohols erhaltene Rückstand wurde mit einer concentrirten Lösung von Kalilauge behandelt und durch Destillation gereinigt. Es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche einen den Carbilaminen ähnlichen Geruch besitzt, siedet bei 270—272° C. (B 749 Mm. t_B 16·8° C.) und besitzt bei 16·5° ein specifisches Gewicht von 0·9210.

Das Platindoppelsalz des chlorwasserstoffsaueren Oxaläthyl-Önanthylin $(C_9H_{15}(C_2H_5)N_2HCl)_2PtCl_4$ krystallisirt in pomeranzengelben glänzenden Blättchen und löst sich leicht in Alkohol, Äther und Wasser. Bei der Analyse gab es folgende Resultate:

I. 0·2744 Grm. der Substanz lieferten 0·0689 Grm. Platin.
II. 0.1549 „ „ „ „ 0·0390 „ „

Berechnet für $C_9H_{15}(C_2H_5)N_2\,HCl)_2PtCl_4$	Gefunden I	Gefunden II
Pt=25·257 Procent	25·109	25·177 Procent.

3. Oxalpropyl-Önanthylin.

$C_9H_{15}(C_3H_7)N_2$

Diese Base wurde auf ganz analoge Weise wie das Oxaläthyl-Önanthylin dargestellt, nämlich durch Erwärmen eines Gemenges von Glyoxal-Önanthylin und Propylbromid am Rückflusskühler. Es ist eine farblose ölige Flüssigkeit von einem

den Carbilaminen ähnlichen Geruch und siedet constant bei 285—286° C. (B 735 Mm. — t_B 16·5° C). Das specifische Gewicht beträgt bei 17° C 0·9192.

Das Platindoppelsalz des chlorwasserstoffsaueren Oxalpropyl-Önanthylins $(C_9H_{15}(C_3H_7)N_2.HCl)_2P+Cl_4$ krystallisirt in pomeranzengelben glänzenden Täfelchen mit abgestumpften Kanten, löst sich leicht in Alkohol und Äther, viel schwieriger in Wasser. Die Analyse derselben gab folgende Resultate:

I. 0·1773 Grm. der Substanz lieferten 0·0431 Grm. Platin.
II. 0.2030 „ „ „ „ 0·0493 „ „

Berechnet für $C_9H_{15}(C_3H_7)N_2HCl)_2P+Cl_4$	Gefunden	
	I	II
Pt=24·365 Procent	24·308	24·285 Procent.

Die oben angeführten Oxaline verhalten sich gegen schwefelsaueres Kupfer, Pikrinsäure etc. ganz analog, wie die von Prof. Radziszewski und von Wallach dargestellten Oxaline.

Bei dieser Gelegenheit sei mir gestattet, meinem hochgeehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Br. Radziszewski für seinen während dieser Arbeit mir gütigst ertheilten Rath meinen herzlichsten Dank auszudrücken.

Chemisches Laboratorium der k. k. Universität in Lemberg.

Über das Vorkommen alkaloidartiger Basen im galizischen Roherdöle.

Von **Franz X. Bandrowski.**

Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1887.

Schon vor einigen Jahren hatte Prof. Radziszewski die Beobachtung gemacht, dass bei der Destillation der höher siedenden Antheile des Roherdöles aus Harklowa in Galizien sich Ammoniak entwickelt, obwohl das Öl vor der Destillation neutral war. Bei Gelegenheit der Untersuchung der durch Einwirkung hoher Temperaturen auf schwere Petroleumöle entstandener Producte, bestätigte dasselbe auch Dr. Paul Wispek[1] und es war hiedurch festgestellt, dass in dem Roherdöle sich Stickstoffverbindungen befinden, die durch Zersetzung während der Destillation Ammoniak entwickeln.

In Folge dessen wurde ich von Professor Radziszewski beauftragt, die Natur dieser stickstoffhaltigen Körper näher zu untersuchen. Zu dem Zwecke wurden 22 L. des Roherdöles von 0·830 spec. Gewicht aus Kołomyja in Galizien, mit 2 L. zehnprocentiger Schwefelsäure etwa zwei Stunden lang stark geschüttelt und einige Wochen in Ruhe stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde die schwefelsäurehaltige Schichte von dem unangegriffenen Erdöle mittelst eines Scheidetrichters getrennt, behufs der Entfernung organischer indifferenter Körper mit Äther extrahirt, hierauf mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Nach einiger Zeit schied sich daraus ein grünlichgelber, flockiger Niederschlag von eigenthümlichem schwach aromatischem Geruche. Derselbe wurde mit Äther ausgezogen und nach Ver-

[1] Dr. Paweł Wispek: O technicznėm zastósowaniu odpadków naftowych. Kosmos 1886, 327.

dampfen des letzteren hinterblieb eine dunkelrothe, durchsichtige, dicke Flüssigkeit, welche bei —20° C. zu einer braunen, harzigen, amorphen Masse erstarrte.

Die stark concentrirte alkoholische Lösung derselben wurde nun mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und mit Platinchlorid gefällt. Der mit Wasser gewaschene Niederschlag der Platindoppelsalze stellte nach Trocknen über Schwefelsäure einen pomeranzengelben, ziemlich leicht in Alkohol, schwer (mit Zersetzung) in heissem Wasser, und gar nicht in Äther löslichen Körper dar. Unter dem Mikroskope näher betrachtet zeigte er keine Spur von Krystallisation und zersetzte sich theilweise bei 45° C.

Bei der Analyse desselben wurden folgende Resultate erhalten.

19·67 und 19·70	p. Ct.	Platin
45·72	„	Kohlenstoff
9·51	„	Wasserstoff
6·03	„	Stickstoff
21·30	„	Chlor (ber. für 1 At. Pt)
Zusammen: 102·26	p. Ct.	

Die Menge der aus 12 L. Erdöl erhaltenen Chlorplatinsalze betrug 1·29 Grm. gleich 0.013%.

Die Ungenauigkeit in der Analyse rührt wohl daher, dass das Chlorplatinat nicht ein einzelnes chemisches Individuum darstellt, sondern wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Basen war, und wegen Mangel an Material ist es mir bis jetzt nicht gelungen, dieselben zu isoliren. Jedenfalls beweisen aber die angeführten Resultate, dass diese Körper zu einer Reihe kohlenstoffreicher und wahrscheinlich sauerstofffreier Basen gehören.

Etwas mehr Einsicht in die Natur dieser Körper gelang es mir auf qualitativem Wege zu gewinnen.

Die mit Salzsäure angesäuerte alkoholische Lösung der Basen wurde nämlich auf Alkaloide geprüft und gab nachstehende Reactionen:

Mit Phosphor-Wolframsäure einen gelben flockigen Niederschlag.

Mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag.

Mit Quecksilberchlorid und Jodkali einen schweren gelben Niederschlag.

Mit Kaliumdichromat einen pomeranzengelben und mit Ferrocyankalium einen blassgrünen flockigen Niederschlag.

Alle diese Niederschläge waren amorph.

Ausserdem gab die alkoholische Lösung der Basen:

Mit Kupfersulphat eine smaragdgrüne, mit Eisenchlorid und Salzsäure (beim Erwärmen) eine rothe, und mit concentrirter Schwefelsäure (beim Erwärmen bis 150° C.) eine kirschrothe Färbung.

Beim Erwärmen mit Silbernitrat wurde metallisches Silber ausgeschieden.

Diese Reactionen scheinen unzweifelhaft die Angehörigkeit der erwähnten Basen zu der Classe der Alkaloide zu beweisen.

In der Hoffnung, dass ich durch Verarbeiten bedeutender Mengen des Roherdöles im Stande sein werde, eine genügende Menge der Basen aufzusammeln, will ich mir das eingehendere Studium derselben vorbehalten.

Notiz über Isodulcit.

Von Dr. J. Herzig.

(Aus dem chem. Univ.-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mäi 1887.)

Seit einiger Zeit mit der Untersuchung der Farbstoffe des Quercitrons und der Rhamnusarten beschäftigt, habe ich auch auf den Isodulcit meine Aufmerksamkeit gerichtet. Auf das Studium desselben konnte ich aber nur sehr wenig Zeit verwenden und so kommt es, dass meine Versuche in dieser Richtung nicht sehr weit vorgeschritten sind. Immerhin halte ich aber die geringen positiven Resultate für wichtig genug, um sie hier mit Rücksicht auf die Arbeiten von Fischer[1] und Will[2] in Kürze mitzutheilen.

Phenylhydrazinverbindung.

Fischer[1] und Will[2] beschreiben beide die Phenylhydrazinverbindung ziemlich übereinstimmend und geben den Schmelzpunkt bei 180° an. Ich hatte diese Verbindung auch dargestellt, konnte aber keinen absolut constanten Schmelzpunkt erhalten. Derselbe schwankte zwischen 173 und 179 und scheint ausserdem von der Art des Erhitzens abzuhängen.

Oxydation mittelst Silberoxyd.

Ein positives und, wie mir scheint, nicht unwichtiges Resultat lieferte die Oxydation mit Silberoxyd. Behandelt man eine wässerige Lösung von Isodulcit mit Silberoxyd im Überschuss, so erhält man Essigsäure, und zwar in ganz guter Ausbeute.

Bei einem Versuch im Kleinen erhielt ich zwei Fractionen eines Silbersalzes, welche beide das charakteristische Aussehen

---

[1] Berl. Ber. XX. 1088.

[2] Berl. Ber. XX. 1186.

des Silberacetats zeigten. Dabei lieferte aber die zweite Fraction (nur 0·1 Grm.) einen niedrigeren Gehalt an Silber, als es dem Acetat entspricht. (Fraction I gab 64·65% Ag, Fraction II 62·17% Ag, während Silberacetat 64·67% Ag verlangt.) Auf Grund dieses Versuches konnte man noch andere Säuren im Reactionsproduct vermuthen.

Um in dieser Beziehung ganz sicher zu gehen, habe ich die Oxydation mit 10 Grm. vorgenommen und habe vier verschiedene Fractionen eines Silbersalzes dargestellt und untersucht. Das Ergebniss war die Thatsache, dass, wenn überhaupt, so doch nur geringe Mengen einer anderen Säure im löslichen Theil vorhanden sein könnten.

Fraction I 0·4957 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0·3200 Grm. Silber.

Fraction II 0·4237 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0·2734 Grm. Silber.

Fraction III 0·6042 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0·3882 Grm. Silber.

Fraction IV 0·1540 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0·0986 Grm. Silber.

In 100 Theilen

	Gefunden				Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$.
	I	II	III	IV	
Ag....	64·55	64·52	64·25	64·03	64·67

Quantitativ habe ich die Reaction bisher nicht verfolgt, doch glaube ich aus der Menge der Silbersalze schliessen zu können, dass sich aus einem Molekul Isodulcit nur ein Molekul Essigsäure bildet.

Behandelt man eine Lösung von Isodulcit mit einer ungenügenden Menge von Silberoxyd, so kann man ganz deutlich den Geruch nach Acetaldehyd wahrnehmen. Bei dem charakteristischen Geruch und mit Rücksicht darauf, dass ich die Essigsäure ganz exact nachgewiesen habe, glaubte ich auf den genauen Nachweis des Aldehyds verzichten zu können.

Das Resultat der Oxydation ist deshalb von Wichtigkeit, weil dadurch die Anwesenheit einer CH_3-Gruppe im Isodulcit

nachgewiesen ist. In ihrer weiteren Consequenz bildet diese Annahme einen Wahrscheinlichkeitsbeweis für die Formel des Isodulcits, welche Fischer mit Rücksicht auf die Zusammensetzung der Phenylhydrazinverbindung aufgestellt hat. Diese beiden Thatsachen ergänzen sich so gut, dass man versucht ist, mit dem nöthigen Vorbehalte eine vorläufige Constitutionsformel des Isodulcits aufzustellen.

$CH_3.CO.CH\,OH.CH\,OH.CH\,OH.CH_2\,OH = C_6H_{12}O_5$ Isodulcit

$CH_3.CO.CH\,OH.CH\,OH.CH\,OH.CH_2\,OH + H_2O = C_6H_{14}O_6$

Hydrat des Isodulcit.

Ich bemerke übrigens, dass die Oxydation in demselben Sinne auch mit Chromsäure zu verlaufen scheint. Jedenfalls kann man bei ungenügendem Zusatz den charakteristischen Aldehydgeruch wahrnehmen.

Von anderen Verbindungen habe ich das Acetylderivat dargestellt, welches in Äther löslich ist. Ich erhielt es amorph ohne jede Spur von Krystallisation und von schwach bräunlicher Farbe. Ohne jede weitere Reinigung wollte ich es nicht analysiren und eine gute rationelle Reinigungsmethode konnte ich bisher nicht finden.

Ich will mich weiter auf eine Aufzählung aller theils negativer, theils unvollständiger Versuche nicht einlassen und bemerke nur zum Schluss, dass ich mit Rücksicht auf die Arbeiten der bereits oben genannten Forscher das Studium des Isodulcits bis auf die Ausarbeitung der Oxydation mit Silberoxyd vorläufig nicht weiter fortsetzen werde.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich erwähnen, dass ich meine Arbeiten über Quercetin und Rhamnetin weiter gefördert habe. Für die Molekulargrösse und Formel des Quercetins sind sichere Anhaltspunkte gewonnen und das Verhältniss des Rhamnetins zum Quercetin ist aufgeklärt worden. Über diese Verbindungen hoffe ich in nicht ferner Zeit ausführlich berichten zu können und möchte ich hiemit den Wunsch aussprechen, mir dieses Arbeitsgebiet noch einige Zeit zu überlassen.

Über einen von Prof. Pebal vermutheten thermochemischen Satz, betreffend nicht umkehrbare elektrolytische Processe.

Mitgetheilt von dem w. M. Prof. **Ludwig Boltzmann** in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1886.)

Prof. Pebal theilte mir wenige Tage vor dem schrecklichen Unglücke, das ihn so plötzlich dahinraffte, einige Ideen zu einer Untersuchung mit, welche er nach Abschluss seiner Versuche über specifische Wärme sofort in Angriff zu nehmen gedachte. Wiewohl diese Ideen, weit entfernt ein abgeschlossenes Ganzes zu bilden, vielmehr nur ein flüchtig skizzirter Plan einer künftigen Arbeit sind, so scheint es mir doch die Wichtigkeit derselben zu gebieten, sie der Vergessenheit zu entreissen; vielleicht wird hiedurch ein anderer Forscher angeregt werden, den betreffenden Gegenstand weiter zu verfolgen. Unter den nachgelassenen Papieren fanden sich mit Ausnahme einer Zahlentabelle keine geordneten Aufzeichnungen hierüber. Ich bin daher ganz auf jene gesprächsweisen Mittheilungen angewiesen, von denen wir damals nicht ahnten, dass sie die Grundlage zu einer Publication werden sollten und kann daher, wiewohl ich überzeugt bin, die Grundidee Prof. Pebal's richtig wiederzugeben, doch bezüglich der Details keine Verantwortung übernehmen.

Die auseinanderzusetzenden Betrachtungen schliessen sich an die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmelehre auf elektrolytische Processe durch Helmholtz[1] an.

---

[1] v. Helmholtz, ges. Abhandl. 2, S. 958.

Dieser betrachtete die sogenannten umkehrbaren elektrolytischen Vorgänge, welche folgendermassen charakterisirt sind: Wird durch eine der Polarisation p entgegengesetzte nur unendlich wenig grössere Potentialdifferenz Elektricität durch die Zersetzungszelle getrieben (Fall I), so findet unendlich langsame Abscheidung der Jonen statt; wird dagegen umgekehrt ohne Anwendung einer primären zersetzenden Batterie die Zelle durch einen sehr grossen Widerstand in sich geschlossen, so muss daselbst genau derselbe Process wie früher in gerade umgekehrter Ordnung erfolgen. Die Jonen müssen sich in derselben Weise, wie sie früher getrennt wurden, nun wieder vereinigen; die Zelle wird dabei von einem sehr schwachen Strom in der entgegengesetzten Richtung durchflossen, dessen elektromotorische Kraft nur unendlich wenig von p verschieden sein darf. Im letzteren Falle (dem Falle II) spielt die Zelle die Rolle eines gewöhnlichen galvanischen Elementes (umkehrbares Element). p muss in beiden Fällen wenigstens für kleine Stromintensität von dieser unabhängig sein.

Helmholtz berechnete nun aus dem zweiten Hauptsatze, dass in einem derartigen Elemente allemal keine secundäre Wärme entwickelt wird, sobald p von der absoluten Temperatur ϑ unabhängig ist. Ist dagegen p Function von ϑ, so muss dem Elemente, sobald es im Falle II durch die Zeit t von einem Strom von der Intensität I durchflossen wird, die Wärmemenge

$$\alpha \vartheta I t \frac{dp}{d\vartheta} \qquad 1)$$

zugeführt werden, um seine Temperatur constant zu erhalten. Die gleiche Wärmemenge müsste natürlich umgekehrt im Falle I der umkehrbaren Zersetzungszelle behufs Constanterhaltung ihrer Temperatur entzogen werden. Es versteht sich von selbst, dass obiger Ausdruck positiv oder negativ ist, je nachdem p mit steigender Temperatur wächst oder abnimmt. α ist das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit.

Da die Schlüsse Helmholtz's nothwendige Consequenzen des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmelehre sind, so konnte nur noch die Frage sein, inwieweit die von Helmholtz gemachten Voraussetzungen an galvanischen Elementen und Zer-

setzungszellen realisirt werden können. Czapski[1] und Gokel[2] unternahmen zuerst dahin abzielende Experimente und fanden zwar qualitative Übereinstimmung, ohne jedoch einen quantitativen Nachweis für die Richtigkeit des Helmholtz'schen Satzes liefern zu können. Diesen erbrachte erst Jahn[3] auf Veranlassung Prof. Pebal's für mehrere galvanische Elemente. Es war somit erwiesen, dass sich wirklich eine ganze Reihe galvanischer Elemente finden lasse, für welche die Voraussetzungen Helmholtz's mit genügender Annäherung realisirt sind. War also auch die praktische Anwendbarkeit des Helmholtz'schen Satzes auf einige Elemente ausser Zweifel gesetzt, so war diese doch noch immer eine beschränkte, da der weitaus grösste Theil der galvanischen Elemente und Zersetzungszellen die Bedingung der Umkehrbarkeit nicht erfüllt. Es ist z. B. nicht möglich, durch Leitung eines entgegengesetzt gerichteten elektrischen Stromes durch ein längere Zeit gebrauchtes Bunsen'sches Element, das Stickoxyd und die Untersalpetersäure, wieder zu Salpetersäure zu oxydiren. Prof. Pebal schloss nun etwa folgendermassen: In den meisten Fällen, auf welche der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie angewendet wurde, wie in der Theorie der Dampfmaschine, der Änderung des Aggregatzustandes durch Wärme, der Gasdiffusion etc. sind die unmittelbar sich bietenden Vorgänge nicht umkehrbar; sie müssen vielmehr erst durch ideale ersetzt werden, bei denen jede plötzliche Energieverwandlung, jede endliche Temperaturdifferenz, jede directe Mischung etc. vermieden werden. In ähnlicher Weise kann vielleicht auch der Helmholtz'sche Satz für alle elektolytischen Processe nutzbar gemacht werden, indem man die plötzlichen Energieverwandlungen daselbst durch umkehrbare zu ersetzen sucht.

Im Falle der Gasentwicklung an einer Elektrode ist der rein elektrolytische Vorgang umkehrbar; dagegen können die aufsteigenden Gasblasen nicht auf umgekehrtem Wege wieder zur Elektrode zurückgebracht und so ein die Zersetzungszelle in entgegengesetzter Richtung durchfliessender Strom unter exacter Um-

[1] Czapski, Wied. Ann. 21, S. 209, 1884.
[2] Gokel, Wied. Ann. 24, S. 618, 1885.
[3] Jahn, Wied. Ann. 28, S. 22, 491 und 498, 1886.

kehrung aller früheren Processe continuirlicher erhalten werden. Dies wäre aber ganz wohl möglich, wenn z. B. das Gas zunächst in der elektrolysirten Flüssigkeit absorbirt würde und erst an deren Oberfläche langsam entwiche. Wäre dann der Partialdruck des Gases über der Flüssigkeit so gross, dass die Flüssigkeit immer nahe mit Gas gesättigt wäre, so könnte bei der einen Stromrichtung immer Gas entwickelt, bei der anderen in vollkommen umgekehrter Weise absorbirt werden. Dasselbe würde auch gelten, wenn das entwickelte Gas fortwährend an der Oberfläche der Elektrode condensirt und längs derselben langsam in einen mit demselben Gase erfüllten Raum wandern würde, was gewisse Ähnlichkeit mit Grove's Gasbatterie hätte. Ich will dies als zwei ideale Fälle der Gasentwicklung,[1] das Aufsteigen von Blasen dagegen als den realen Fall der Gasentwicklung bezeichnen. In den ersten Fällen müsste in der Zersetzungszelle eine secundäre Wärme entwickelt werden, welche durch die Formel 1) gegeben ist. Die in der realen Zersetzungszelle, in welcher das Gas in Blasenform aufsteigt, entwickelte Wärme ist offenbar um jene Wärmemenge kleiner, welche bei der Absorption jener Blasen in der Flüssigkeit oder deren Condensation an der Oberfläche der Elektrode frei wird, da jene Wärmemenge durch das Lostrennen der Blasen von der Oberfläche und ihr Aufsteigen in der Flüssigkeit aus dem Wärmevorrathe der Zelle verbraucht wird. Namentlich im Falle der Condensation an der Elektrodenoberfläche sieht man, dass jene letztere Wärmemenge nur von der Natur der Elektrode und des entwickelten Gases, nicht aber vom elektrolysirten Salze abhängt. Mag auch Prof. Pebal vielleicht an andere Methoden der Einsetzung der realen elektrolytischen Vorgänge durch umkehrbare gedacht haben, sicher wurde er durch Überlegungen ähnlicher Art auf die Vermuthung gebracht, dass sobald an der einen Elektrode ein umkehrbarer Vorgang, an der anderen dagegen Gasentwicklung stattfindet, die in der Zelle wirklich entwickelte Wärme um einen Betrag $\varkappa$ kleiner ist, als die durch Formel 1) ausgedrückte, welcher nur von der Natur des freiwerdenden Gases abhängt. Fände an

[1] Streng genommen ist natürlich nur ein einziger vollkommen umkehrbarer Modus möglich, welcher beide Fälle vereint.

beiden Elektroden Gasentwicklung statt, so sollte von der nach Formel 1) berechneten Wärme die Summe der Beträge $\varkappa$ und $\varkappa'$ abzuziehen sein, welche der Entwicklung jedes Gases für sich entsprächen.

Da die Formel 1) bloss die secundäre Wärme gibt, so muss man, um die gesammte Wärmetönung des in der idealen Zelle vor sich gehenden Processes zu finden, dazu noch die elektrische Energie αIpt der Zelle addiren und zwar nahm Prof. Pebal beide Grössen mit gleichem Zeichen, was er damit rechtfertigte, dass man es mit einer Zersetzungszelle, nicht aber mit einem galvanischen Elemente zu thun hat. Die Summe

$$Q_1 = \alpha Ipt + \alpha I\vartheta t \frac{dp}{d\vartheta}$$

verglich er dann mit der Wärmetönung Q des chemischen Processes in der Zersetzungszelle und seine Vermuthung ging dahin, dass die Differenz $Q_1 - Q$ für alle Processe, bei welchen nur ein Gas entwickelt wird, einen bestimmten diesem Gase eigenthümlichen Werth besitzen müsse. Treten dagegen zwei Gase auf, so müsste $Q_1 - Q$ gleich der Summe der Werthe sein, welche jedem Gase für sich eigenthümlich sind. In der folgenden Tabelle sind die Zahlenwerthe für einige Substanzen zusammengestellt; die Tabelle fand sich bis auf die letzten beiden (Kupfernitrat und Bleiacetat betreffenden, und von mir nachgetragenen) Zeilen im Nachlasse Prof. Pebal's vor. Die Werthe von Q sind den Beobachtungen Thomsen's, der Werth von $dp : d\vartheta$ für H_2SO_4 denen Raoult's, alle übrigen denen Jahn's (l. c.) entnommen. Die Wärmemengen sind in Grammcalorien angegeben, unter It ist jene Elektricitätsmenge in Coulomb verstanden, welche zwei Mgr. Wasserstoff abscheidet und auf das elektrolytische Äquivalent dieser Wasserstoffmenge bezieht sich natürlich auch der Werth von Q. p ist in Volt ausgedrückt gedacht und demgemäss α das thermische Äquivalent des Voltampère. Die Wärmemengen müssten daher mit 500 multiplicirt werden, wenn man jene Wärmemenge in Grammcalorien erhalten wollte, welche der Entwicklung oder dem Verbrauche der Substanzmenge entsprechen, die einem Gramme Wasserstoff elektrolytisch äquivalent ist, z. B. acht Grm. Sauerstoff.

	αItp	$\alpha It\vartheta\frac{dp}{d\vartheta}$	Q_1	Q	Q_1-Q
H_2SO_4	110·07	69·10	179·17	68·46	110·81
$2(AgNO_3)$	56·23	20·36	76·59	16·78	59·81
$CuSO_4$	76·51	42·19	118·70	55·96	62·74
$Pb(NO_4)_2$	98·78	29·66	128·44	68·07	60·37
$ZnSO_4$	125·14	37·02	162·16	106·09	56·07
$Zn(C_2H_3O_2)_3$	120·95	40·35	161·30	100·71	60·59
$Cu(NO_3)_2$	75·41	41·46	116·87	52·41	64·46
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	94·17	23·69	117·86	65·77	52·09

Bedenkt man die grosse Unsicherheit, welche sowohl den Thomsen'schen, als auch den galvanischen Beobachtungen nothwendig anhaftet, letzteren namentlich für die beiden letzten Substanzen wegen ihrer grossen Neigung zur Bildung basischer Salze, so kann man eine bessere Übereinstimmung kaum erwarten. Man darf also aus diesen Zahlen wohl den Schluss ziehen, dass Q_1-Q für alle Substanzen, bei denen bloss Sauerstoffentwicklung auftritt, einen nahe constanten Werth (im Mittel 59·45), für die erste Substanz H_2SO_4 aber, wo sich Sauerstoff und Wasserstoff entwickelt, fast den doppelten Werth hat. Dagegen ist die Grösse Q_1-Q viel zu gross, als dass daran gedacht werden könnte, dass sie die blosse Condensationswärme von 16 Mgr. Sauerstoff in Grammcalorien darstellen könne. Prof. Pebal dachte daher, sie stelle vielleicht die Dissociationswärme der Moleküle dieses Sauerstoffquantums in einzelne Atome, vielleicht noch vermehrt um die Überführungswärme des Sauerstoffes aus dem condensirten in den gasförmigen Aggregatzustand dar, indem etwa durch den elektrolytischen Vorgang die Sauerstoffatome einzeln abgeschieden würden und ihre Vereinigung zu Molekülen erst ein secundärer Process sei, welcher bei Aufstellung der Formel für die Wärmeentwicklung nicht mehr einzubeziehen sei. Allein selbst unter dieser Hypothese schienen ihm die Werthe für Q_1-Q zu hoch. Er wollte daher vor allem Versuche anstellen, um die Werthe dieser Grösse für andere Gase und deren Abhängigkeit von der Lösungsflüssigkeit und dem Elektrodenmateriale zu bestimmen, sowohl, wenn nur an einer, als auch, wenn an beiden Elektroden Gasentwicklung stattfände. Auch sollte die Abhängig-

keit der galvanischen Polarisation und besonders ihres Temperaturcoëfficienten $dp:d\vartheta$ von absorbirten und an der Elektrode condensirten Gasen untersucht werden. Wie eingreifend auch die Veränderungen sein mögen, welche die hier skizzirte Betrachtungsweise wird erfahren müssen, so glaube ich doch, dass die Grundidee Prof. Pebal's einer derartigen Zurückführung nicht umkehrbarer elektrolytischer Processe auf umkehrbare eine glückliche ist, und dass deren Veröffentlichung willkommene Anregung zu weiteren Experimenten und Speculationen geben wird.

Über einige Beziehungen zwischen anorganischen Stickstoffsalzen und der Pflanze.

Von Dr. **Hans Molisch,**

Privatdocenten an der k. k. Wiener Universität.

(Arbeiten des pflanzenphysiologischen Institutes der k. k. Wiener Universität XXXVI.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1887.)

Die im Boden vorkommenden Nitrate, Nitrite und Ammoniaksalze gehören zu den werthvollsten Nahrungsmitteln der Pflanze, denn sie bedeuten für die meisten Gewächse die Hauptquelle, aus welcher der Stickstoff zur Ernährung entnommen wird.

Bei der ausserordentlichen Wichtigkeit dieser Stickstoffsalze für die ganze Entwicklung einer Pflanze muss es wohl sehr befremden, dass manche ziemlich einfache und naheliegende Beziehungen zwischen den genannten Stickstoffsalzen und der Pflanze entweder noch völlig unbekannt geblieben oder nur unvollständig klar gestellt sind: wir wissen, um nur auf einige Lücken hinzuweisen, auf Grund der bisherigen Untersuchungen nicht mit Sicherheit anzugeben, ob Nitrite in der Pflanze vorkommen, wir wissen nicht, welche Wandlungen die salpetrige Säure und das Ammoniak nach ihrem Eintritte in die Pflanze erfahren, ob dieselben hier, bevor sie zum Aufbau complicirter Stickstoffverbindungen (Eiweiss, Amidosäuren etc.) herangezogen werden, erst eine Oxydation zu Salpetersäure durchzumachen haben oder nicht. Desgleichen sind die in letzter Zeit von Berthelot und André[1] gemachten Angaben über die Entstehung des Salpeters in der Pflanze einer Nachprüfung werth und ebenso

[1] Sur la formation du salpêtre dans les végétaux. Comptes rendus de l'Academie etc. Paris 1884, T. XCVIII und T. XCIX.

die bisherigen Versuche, die Gegenwart von Nitraten und Nitriten im Gewebe der Pflanze zu erweisen, einer nachträglichen, ergänzenden Untersuchung bedürftig.

Alle die angedeuteten Fragen und eine Reihe von anderen müssen gelöst werden, wenn die ersten Veränderungen, welche die aufgenommenen mineralischen Stickstoffsalze in den pflanzlichen Geweben erleiden, erkannt werden sollen. Sind diese Fragen beantwortet, dann ist eine wichtige Vorarbeit gelöst und der erste Schritt zu einer genauen Kenntniss jener Stoffwandlungen gemacht, welche mit der Aufnahme des Stickstoffsalzes beginnen und mit dem Aufbau von Eiweiss enden.

I.

Über Vorkommen und Nachweis von Nitraten und Nitriten in der Pflanze.

Vor etwa vier Jahren habe ich das von den Chemikern zur Auffindung von Nitraten und Nitriten im Brunnenwasser angewandte Diphenylamin und Brucin in die Histochemie eingeführt, um die genannten Stickstoffverbindungen direct in der Pflanze nachzuweisen. [1]

Von diesen beiden Reagentien hat sich ganz besonders das Diphenylamin seiner grossen Empfindlichkeit für Salpetersäure und salpetrige Säure wegen trefflich bewährt, im Gegensatz zum Brucin, welches, wie ich schon seinerzeit betonte, minder gute Dienste leistet.

Die Art und Weise der Bereitung des Diphenylaminreagens, die Ausführung und der Verlauf der Reaction in Pflanzenschnitten, wurde von mir schon früher an anderen Orten genau angegeben, weshalb ich einfach darauf verweise. Hier sei nur darauf hingewiesen, dass mit Hilfe des Diphenylamins Salpeter in fast allen geprüften krautigen phanerogamen und kryptogamen Pflanzen nachgewiesen werden konnte, dass namentlich die Vertreter der Ruderalflora sich als ungemein salpeterreich, als wahre „Salpeterpflanzen“ zu erkennen gaben, und dass schliesslich die Nitrate sich vorzugsweise im Mark und Parenchym des Stengels in

[1] Über den mikrochemischen Nachweis von Nitraten und Nitriten in der Pflanze mittelst Diphenylamin oder Brucin. Ber. d. deutsch. bot. Ges. 1883, Bd. I, S. 150 u. s. w.

grösster Menge vorfanden; in den unteren Stengeltheilen jedoch im Allgemeinen in grösserer Menge als in den oberen.

Bei der Untersuchung der verschiedensten Pflanzen zeigten die Holzgewächse insoferne ein eigenthümliches Verhalten, als ihre Stengel die Reaction mit Diphenylamin nicht gaben. Ich glaubte daraus auf den Mangel von Salpeter in den Holzgewächsen schliessen zu können. Dieser Schluss war jedoch nicht berechtigt, da, wie ich mich durch nachträgliche Untersuchungen überzeugte, durch die Gegenwart grösserer Mengen von Holzsubstanz, beziehungsweise der daraus unter dem Einflusse von Schwefelsäure[1] rasch entstehenden Huminkörper die Reaction verhindert wird.

Imprägnirt man einen Fichtenspahn oder irgend einen Querschnitt eines Baumzweiges mit einer verd. Salpeterlösung, welche für sich allein die Reaction mit Diphenylamin prompt gibt, und tropft man hierauf Diphenylamin darauf, so färbt sich der Schnitt braunschwarz, aber nicht blau. Und doch ist Salpeter vorhanden. Reagirt man dagegen auf ein salpeterhältiges, unverholztes Parenchym, so erhält man deutliche und schöne Blaufärbung. Im ersteren Falle liegen viele verholzte Zellwände vor, der Holzstoff gibt im Contacte mit concentrirter Schwefelsäure sofort Huminsubstanzen und diese verhindern die Reaction.

In einem Querschnitte durch einen krautigen Stengel (*Urtica*, *Amarantus*, *Capsella* etc.) kommen namentlich im Xylem wohl auch verholzte Zellen vor, allein diese treten gegenüber der überwiegenden Masse unverholzter, salpeterführender Parenchymzellen so sehr zurück, dass eben nur kleine Mengen von Huminsubstanzen gebildet werden, welche die Reaction nicht sehr beeinträchtigen können. Ich habe mich durch besondere Versuche von der hemmenden Einwirkung der Huminkörper auf unsere Reaction überzeugt. Erzeugt man sich solche aus krystallisirtem Rohrzucker mittelst SO_4H_2 und fügt man etwas davon einer verdünnten Salpeterlösung bei, so gelingt mit dieser die Reaction nur schwach oder gar nicht. Eingetretene Blaufärbung kann sogar durch Schütteln mit Huminkörpern zum Verschwinden gebracht werden. All diess erscheint begreiflich, wenn man bedenkt, dass

[1] Das Diphenylamin kommt nämlich in dieser Säure gelöst zur Anwendung.

den Huminkörpern reducirende Eigenschaften zukommen, der blaue, bei der Diphenylamin-Salpeterreaction entstehende Körper aber ein Oxydationsproduct ist.[1]

Will man sich trotzdem überzeugen, ob Nitrate in den Zweigen von Holzgewächsen auftreten, dann empfiehlt es sich, von einem etwa 10 Ctm. langen Zweigstück Rinde und Mark zu isoliren, beide in einer Schale mit wenig Wasser zu verreiben, das Extract zu filtriren, auf dem Wasserbad bis auf ein paar Tropfen einzuengen und hierauf nach vollständiger Abkühlung etwa ebenso viel Diphenylaminlösung als Flüssigkeit vorhanden ist, hinzuzusetzen.

In der beschriebenen Weise wurden Zweige verschiedener Holzgewächse im Monate März, also noch im unbelaubten Zustande, auf ihren Salpetergehalt geprüft und zwar mit folgendem Resultate:

Fraxînus excelsior	gab eine Spur der Reaction,
Sambucus nigra	„ „ „ „ „
Philadelphus coronarius	„ „ „ „ „
Acer Negundo	„ „ „ „ „
Populus nigra	„ „ „ „ „
Lonicera sp.	„ „ „ „ „
Syringa vulgaris	gab keine Reaction,
Ligustrum vulgare	„ „ „
Corylus Avellana	„ „ „
Salix daphnoides	„ „ „

Unter den untersuchten Zweigen gaben die einen schwache Reaction, mithin ein positives Resultat, die anderen ein negatives. Es darf jedoch nicht verschwiegen werden, dass selbst in das filtrirte Extract mitunter soviel von organischer, leicht in Huminkörper überzuführender Substanz mitgeht, dass hiedurch die

[1] Abgesehen von Salpetersäure und salpetriger Säure geben noch andere stark oxydirende Körper mit Diphenylamin Blaufärbung z. B. Eisenchlorid, Kaliumpermanganat und Chromsäure. In der Pflanze kommen jedoch, mit Ausnahme der Salpetersäure, so stark oxydirende Substanzen nicht vor, weshalb wir die in den vegetabilischen Geweben durch Diphenylamin hervorgerufene Blaufärbung beruhigt auf Salpetersäure zurückführen können. Auch von salpetriger Säure kann man absehen, da, wie ich zeigen werde, diese in keiner der vielen geprüften Pflanzen aufgefunden werden konnte.

Reaction zweifelsohne behindert wird. Aus einem negativen Befund darf also auch hier noch nicht auf die Abwesenheit von Salpeter geschlossen werden.

Mit Rücksicht auf die Thatsache, dass man durch Hinzufügen einer geringen Spur von Salpeter zu dem Extract deutliche Blaufärbung hervorrufen kann, zumal wenn der Schwefelsäure durch Vermeidung jedes Schüttelns nicht sehr viel Berührungspunkte mit der organischen Substanz geboten werden, folgt aus den gemachten Beobachtungen jedenfalls das Eine mit Bestimmtheit, dass im Allgemeinen die Menge des Salpeters, wenn derselbe überhaupt vorhanden, in Holzzweigen im Gegensatze zu zahlreichen einjährigen Gewächsen eine geringe ist.[1]

Worin der Grund für dieses verschiedene Verhalten ein- und vieljähriger Gewächse liegen mag, darüber habe ich schon früher[2] eine bestimmte Vermuthung geäussert, indem ich sagte: „Wenn man erwägt, dass die obersten Schichten des Bodens vorzüglich Nitrate enthalten, und dass diese in den tieferen zu Nitriten und diese schliesslich in noch tiefer gelegenen Bodenschichten zu Ammoniak reducirt werden, so erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass die Bäume deshalb keinen (oder nur geringen) Salpetergehalt aufweisen, weil diese mit ihren tiefgehenden Wurzeln zumeist nur Ammoniakverbindungen, aber keine Nitrate vorfinden."

Das Eintreten einer Blaufärbung in Pflanzenschnitten nach Behandlung mit Diphenylamin könnte entweder von Nitraten oder von Nitriten oder von beiden zugleich herrühren. Ein positives Ergebniss mit unserem Reagens lässt also vollständig unentschieden, ob das eine oder das andere oder ob beides vorhanden ist. Es wäre jedoch in vielen Fällen z. B. bei der Frage, ob Nitrite überhaupt in der Pflanze vorkommen oder ob dieselben in Nitrate übergehen oder aus den letzteren entstehen können, von Wichtigkeit, Mittel zum Nachweis der salpetrigen Säure in der

[1] Für nur geringe Mengen Salpeters in Holzgewächsen sprechen auch Beobachtungen von Monteverde. Vergl. darüber meine bereits citirte Abhandlung, S. 154.

[2] l. c. S. 154.

Pflanze zu besitzen. Die ersten Versuche, Nitrite in Pflanzen zu constatiren, rühren meines Wissens von Schönbein her.[1]

Ihm verdanken wir die Kenntniss der sehr interessanten Thatsache, dass angesäuerter Jodkaliumstärkekleister von vielen Pflanzensäften sofort mehr minder gebläut wird. Der genannte Autor hielt ursprünglich Nitrite für die Ursache der Bläuung, später gab er jedoch diese Ansicht auf und schrieb dem im Pflanzenzensafte vorhandenen activen Sauerstoff die bläuende Wirkung zu.

Da Schönbein's Beobachtungen über das angebliche Vorkommen von Nitriten in der Pflanze ganz in Vergessenheit gerathen zu sein scheinen, halte ich es für passend, aus dessen Abhandlung[2] Folgendes wörtlich anzuführen: „Unter allen von mir bis jetzt untersuchten Pflanzen zeichnet sich das *Leontodon taraxacum* durch seinen Nitritgehalt ganz besonders aus, weshalb auch von ihm zuerst die Rede sein soll. Ein Gewichtstheil der frisch gepflückten und zerquetschten Blätter dieser Pflanze mit 100 Theilen reinen Wassers zusammengerührt, ertheilt dieser Flüssigkeit die Eigenschaft durch schwach mit Schwefelsäure angesäuerten Jodkaliumkleister sofort auf das Tiefste gebläut zu werden. Auch die frischen Blätter von *Lactuca sativa*, *Senecio vulg.* und *erucaefolius*, *Lapsana communis*, *Sonchus oleraceus*, *Dactylis glomerata*, *Plantago major*, *Mentha piperita*, *Thymus serpyllum*, *Echium vulgare*, *Menispermum canadense*, *Magnolia obovata*, *discolor*, *Yulan*, *glauca*....., *Syringa vulgaris*, *Hedera Helix* und viele Andere liefern wässerige Auszüge, welche durch angesäuerten Jodkalium-Stärkekleister sofort mehr oder weniger stark gebläut werden."

Der Saft zahlreicher anderer Gewächse erhält nach Schönbein erst nach längerem Stehen an der Luft (12 bis 24 Stunden) das Vermögen, Jodkalium-Stärkekleister zu bläuen (Blätter von *Spinacia oleracea*, *Datura Strammonium*, *Hyoscyamus niger*, *Conium maculatum* etc.), während wiederum der Saft anderer Pflanzen, welchem Bläuungsvermögen von Anfang an zukömmt,

---

[1] Über das Vorkommen salpetricht- und salpetersaurer Salze in der Pflanzenwelt. Münchener Sitzungsber. 1862, 2, S. 320 u. s. w.

[2] l. c. S. 321.

diese Fähigkeit sehr bald, oft schon nach einigen Minuten verliert, um sie nach längerer Zeit wieder in erhöhtem Masse zu gewinnen.

In allen diesen Fällen sollte — so dachte ursprünglich der genannte Forscher — die Bläuung durch Nitrite bewirkt werden, mithin salpetrige Säure im Pflanzenreiche weit verbreitet sein. Wenn Schönbein später auf Grund von ihm selbst aufgefundener Thatsachen diese seine Ansicht vollständig fallen liess und die bläuende Wirkung obiger Pflanzensäfte auf das Vorhandensein von erregtem Sauerstoff zurückführt,[1] so kann ich nach meinen Erfahrungen dem nur beistimmen. Bevor ich überhaupt bei meinen Literaturstudien auf jene Abhandlung kam, in welcher Schönbein seine ursprünglichen Behauptungen über das Vorkommen salpetriger Säure in der Pflanze widerruft, hatte ich bereits folgende Einwände gegen seine erste Auffassung geltend zu machen vermocht:

1. Bläuen abgesehen von Nitriten noch zahlreiche andere oxydirende Substanzen, Jodkalium-Stärkekleister. Mit Rücksicht auf unseren Fall ist vor Allem zu betonen, dass die Bläuung ebenso gut von activem Sauerstoff herrühren kann, dessen Vorkommen in der Pflanze nach den Untersuchungen von Schönbein[2] selbst, ferner von Traube,[3] Hoppe-Seyler[4] und Reinke[5] bewiesen ist.

2. Spricht der rasche Verlust des Bläuungsvermögens gegen das Vorhandensein salpetrigsaurer Salze, wie aus nachstehendem Versuche hervorgeht. Frisch, aus Blättern von *Cineraria maritima* bereitetes Extract, welches Jodkalium-Stärkekleister bis zur Undurchsichtigkeit sofort bläute, wurde in zwei Theile getheilt. Der eine wurde mit einer Spur einer 0·05 % Kaliumnitritlösung, welche eben zur Bläuung des Jodkalium-Stärkekleisters ausreichen würde, versetzt, der andere wurde ohne derartigen Zusatz

---

[1] Über das Vorkommen des thätigen Sauerstoffs in organischen Materien. Journal f. prakt. Chemie, Leipzig 1868, S. 206 u. s. w.

[2] l. c. Vergl. ferner die Abhandlung: Über einige chemische Eigenschaften der Pflanzensamen, ebenda, S. 214 u. s. w.

[3] Theorie der Fermentwirkungen, Berlin 1858.

[4] Physiolog. Chemie, Bd. IV, S. 838 u. s. w.

[5] Die Autoxydation in der lebenden Pflanzenzelle. Bot. Ztg. 1883, S. 65 u. s. w.

daneben aufgestellt. Noch nach drei Tagen liess sich die zugesetzte Menge von Nitrit mit Jodkalium-Stärkekleister nachweisen, während die nicht mit Nitrit versetzte Probe schon nach einer Viertelstunde ihr Bläuungsvermögen eingebüsst hatte. Würde Schönbein's ältere Ansicht, die Pflanzenauszüge verlören deshalb ihre Bläuungsfähigkeit, weil die darin vorhandenen Nitrite in kurzer Zeit reducirt würden, richtig sein, dann wäre es nicht gut begreiflich, warum sich absichtlich zugesetzte Spuren von Nitriten verhältnissmässig so lange in den Extracten halten sollten.

3. Ergaben unsere feinsten Reactionen auf Nitrite bei allen etwa 100 darauf geprüften, sowohl kryptogamen, als phanerogamen Pflanzen, darunter auch viele, welche Jodkalium-Stärkekleister auf's Intensivste bläuten, ein negatives Resultat. Es wurden die drei besten Reactionen auf salpetrige Säure, welche die heutige Chemie kennt, zur Prüfung herangezogen, ohne in irgend einem der gewonnenen Pflanzensäfte auch nur die leiseste Spur eines Nitrits auffinden zu können.

Ich benützte die Reaction von A. Jorissen,[1] ferner die beiden ausgezeichneten Proben von P. Griess mit Metadiamidobenzol[2] und Sulfanilsäure-Naphtylamin. Bei meinen Versuchen

---

[1] Vgl. Fresenius, Zeitsch. f. analyt. Chemie, 21. Bd., S. 210. Nitritlösungen rufen, mit einer Fuchsinlösung in Eisessig (0·01 Grm. Fuchsin in 100 CC. Eisessig) versetzt, eine Farbenwandlung hervor von roth zu violett, blau und gelb, welch letztere Farbe bei Zusatz von Wasser im Wesentlichen unverändert bleibt.

[2] Berichte d. deutsch. chem. Ges. XI., pag. 624. Salpetrige Säure gibt sich mit Metadiamidobenzol, das in verdünnter Schwefelsäure gelöst zugesetzt wird, durch Gelbfärbung zu erkennen. Nach Griess kann noch $\frac{1}{10}$ Mgr. im Liter und noch weniger salpetrige Säure erkannt werden. Für phytomikrochemische Zwecke eignen sich diese sowie auch die beiden anderen Proben nicht, da die bei der Reaction auftretenden Färbungen, obwohl in der Eprouvette selbst bei geringen Mengen sehr deutlich, unter Mikroskop zu wenig intensiv sind.

Bei meinen Versuchen, das Metadiamidobenzol auch direct unterm Mikroskop zu erproben, machte ich eine Beobachtung, die nicht ohne Interesse ist. Ich fand, dass alle verholzten Zellwände sich damit schön dottergelb färbten; eigens in dieser Richtung angestellte Untersuchungen machten es gewiss, dass Metadiamidobenzol thatsächlich die

leistete mir gerade die letzte Reaction, häufig combinirt mit der Schönbein'schen Jodkalium-Kleisterreaction vortreffliche Dienste.[1]

4. Ist das Vorkommen von Nitriten schon deshalb sehr unwahrscheinlich, weil dieselben, wie ich ausführlich nachweisen werde, gleich nach ihrer Aufnahme durch die Pflanze im Gegensatze zu den Nitraten mit auffallender Schnelligkeit zerstört werden.

Fassen wir das Gesagte zusammen, so ergibt sich, dass bisher in keiner einzigen Pflanze salpetrige Säure (Nitrite) aufgefunden werden konnte und dass dieser Befund vorläufig in der merkwürdigen Fähigkeit der Pflanze, die Nitrite bei der Aufnahme sofort zu verändern, seine Erklärung findet.

Als weitere Consequenz dieser Thatsachen ergibt sich aber ferner, dass, wenn bei Behandlung eines Pflanzenschnittes mit Diphenylamin eine Blaufärbung eintritt, diese nicht von Nitriten, sondern bloss von Nitraten herrührt.

Bevor ich dieses Capitel schliesse, will ich noch einige Beobachtungen mittheilen, die für die Kenntniss von der Vertheilung sauerstofferregender und gleichzeitig Jodkaliumkleister bläuender Substanzen von Interesse sind. Bisher hatte man gewöhnlich ganze Pflanzen oder ganze Theile derselben mit Wasser verrieben und das filtrirte Extract mit Jodkaliumkleister zusammengebracht. Trat Bläuung ein, so schloss man auf das Vorhandensein von

---

geringsten Spuren von Holzstoff (Lignin) und zwar durch Gelbfärbung anzeigt, ähnlich dem von Wiesner vor längerer Zeit eingeführten Anilinsulfat. Metadiamidobenzol leistet als Holzstoffreagens in fünfpercentiger wässeriger Lösung die besten Dienste.

[1] Über diese Reaction von Griess vergl. Fresenius, Zeitschr. f. analytische Chemie 18, 1879, pag. 597. Versetzt man eine Flüssigkeit, welche nur eine Spur salpetriger Säure enthält, nachdem man sie mit reiner SO_4H_2 angesäuert, mit etwas Sulfanilsäurelösung und nach etwa 10 Minuten mit einigen Tropfen einer durch Thierkohle entfärbten schwefelsauren Naphtylaminlösung, so tritt je nach der vorhandenen Menge entweder schon nach wenigen Augenblicken oder erst nach längerer Zeit, oft erst nach mehreren Stunden eine schön rothe Färbung auf. Diese schöne und ausserordentlich empfindliche Reaction wird durch organische Substanz nicht behindert.

Sauerstoff erregenden Substanzen, ob dieselben in dem betreffenden Organe gleichmässig vertheilt sind oder nicht, blieb vorderhand unbeantwortet.

Ungemein lehrreich erscheint gerade mit Rücksicht auf den letzteren fraglichen Punkt die ruhende Kartoffelknolle. Hier sind nämlich jene Substanzen, welche Jodkaliumkleister zu bläuen vermögen, auf eine ganz bestimmte Zone und zwar auf das knapp unter der Schale liegende Phellogen und die darangrenzende Krystalloide führende Schicht beschränkt.

Ein parallel zur Oberfläche erzeugter und die beiden eben genannten Gewebelagen enthaltender Schnitt färbt sich mit Jodkaliumkleister fast momentan, bei manchen Kartoffelsorten erst nach einigen Minuten blau, während ein aus tieferen Partien der Knolle stammender Schnitt in gleicher Weise behandelt, farblos bleibt.[1]

Dass die Kleister bläuenden Stoffe nur unterhalb der Schale, auf eine verhältnissmässig dünne Zone beschränkt, vorkommen, kann auch leicht gezeigt werden, wenn man die Schale so dünn als möglich abträgt, mit wenig Wasser verreibt und das Ganze filtrirt. Ein solcher Auszug bläut nach kurzer Zeit Jodkaliumkleister auf's Intensivste. Dagegen vermögen Auszüge aus dem inneren Kartoffelparenchym nicht nur Jodkaliumkleister nicht zu bläuen, sondern die Bläuungsfähigkeit des Schalenextractes sogar zu vernichten, was um so auffallender ist, als in der ganzen Kartoffelknolle, wie aus der Bläuung mit Guajakemulsion hervorgeht, Sauerstofferreger vorkommen. Im Inneren der Knolle scheinen aber gleichzeitig Körper anwesend zu sein, welche die Reaction des Phellogens auf Jodkaliumkleister behindern.

Warum gerade die Phellogenschicht und ihre unmittelbare Umgebung verhältnissmässig so stark oxydirend wirkt, ob deshalb, weil activer Sauerstoff hier in bedeutender Menge oder weil er in besonderer Form auftritt oder aus anderen Gründen, wage ich nicht zu entscheiden. Davon aber, dass das Korkkambium der Kartoffelknolle in Contact mit atmosphärischer Luft Sauerstoff in erregter Form enthält und auffallend stärker

[1] Eine Ausnahme machen im Innern vorkommende Fäulnissherde. Diese bläuen sich gleichfalls intensiv.

oxydirend wirkt als das tiefer liegende Gewebe, davon kann man sich leicht mit Hilfe des neuen Wurster'schen[1] Reagenspapieres überzeugen.

Der genannte Autor machte vor Kurzem die Chemiker und Physiologen mit einigen neuen empfindlichen Reagentien zum Nachweis minimaler Mengen activen Sauerstoffs bekannt, von welchen bereits das Tetramethylparaphenylendiamin in Form von Reagenspapieren im Handel ist. Die Papiere sind weiss und färben sich im Contact mit activem Sauerstoff sofort blau, um sich bei weiterer Oxydation wieder zu entfärben. Legt man nun ein solches Papier so zwischen die beiden Hälften einer eben aufgeschnittenen Knolle, dass das eine Ende tief im Innern liegt, das andere aber über die Schale hervorragt, so entsteht bei Druck genau da, wo das Korkkambium liegt, ein tiefblauer Streifen, während sich das Innenparenchym erst viel später färbt.

Bei Kartoffeltrieben vermag nur die unterhalb der Vegetationsspitze liegende, aus sich theilenden oder noch streckenden Zellen bestehende Zone Jodkaliumkleister zu bläuen, die älteren ausgewachsenen Internodien jedoch nicht.

Bei Hypocotylen von *Helianthus annuus* haben — und dies gilt auch für viele andere Pflanzen — die Kleister bläuenden Sauerstofferreger vornehmlich in der Epidermis und deren unmittelbarer Umgebung ihren Sitz.

Im Gegensatze zu den Kartoffeltrieben tritt jedoch bei den basalen Stengeltheilen von *Helianthus*-Keimlingen die Bläuung deutlicher ein als bei den oberen. Wurster's Papier gibt, sobald man den Sonnenblumenstengel mit einer frisch gemachten Querfläche sanft aufdrückt, ein eigenthümliches, ich möchte sagen, anatomisches Bild: Epidermis und Gefässbündelkreis rufen blaue Ringe hervor, während Mark und innere Rinde sich auffallend weniger färben. Ähnliche Versuche mit Keimlingsstengeln von *Phaseolus multiflorus*, *Vicia sativa*, *Curcurbita Pepo* und *Zea Mais* durchgeführt, ergaben, dass die genannten Pflanzen Kleister bläuende Stoffe nicht enthalten, Wurster's Papier viel weniger bläuen als *Helianthus*, dagegen Guajakemulsion durchwegs bläuen.

[1] Berichte der deutsch. chem. Ges. 19. Jg. Berlin 1886, S. 3195. Über einige empfindliche Reagentien zum Nachweise minimaler Mengen activen Sauerstoffs.

Es liegt nicht im Plane meiner Arbeit, auf das mehr minder localisirte Auftreten von Substanzen, welche Jodkaliumkleister bläuen, näher einzugehen. Allein die vorangehenden Beobachtungen glaubte ich nicht verschweigen zu sollen, da sie eine neue Thatsache zu Tage förderten und gleichzeitig anzeigen, in welchen Organtheilen oder Geweben Oxydations-, beziehungsweise Reductionsprocesse besonders energisch verlaufen.

II.

Über die auffallend rasche Veränderung von Nitriten innerhalb der Pflanze.

Es ist hinlänglich bekannt, dass im Boden neben Nitraten und Ammoniaksalzen auch häufig Nitrite vorkommen und dass alle diese Salze je nach den im Boden herrschenden Bedingungen ineinander übergehen können: bei mangelhaftem Sauerstoffzutritt kann Salpetersäure bis zu Ammoniak reducirt, bei reichlichem Sauerstoffzufluss dagegen wieder Ammoniak bis zu Salpetersäure oxydirt werden. Bei den beständigen Wandlungen der anorganischen Stickstoffsalze des Bodens wird die Pflanze zweifelsohne oft in die Lage kommen, Nitrite aufnehmen zu können. Was geschieht nun mit diesen Nitriten, werden dieselben in der Pflanze zu Nitrat oxydirt oder werden sie reducirt? Über diese Fragen sind bisher keine Untersuchungen angestellt worden, das Wenige, was sich darüber in der Literatur vorfand, betrifft lediglich Vermuthungen, die sich als unrichtig herausstellen werden.

Nach einem in Liebig's Agriculturchemie[1] mitgetheilten Versuch von Goppelsröder könnte man auf den Gedanken kommen, dass die von der Pflanze aufgenommenen Nitrite innerhalb derselben eine Umwandlung in Nitrate erleiden. Goppelsröder begoss nämlich eine in nitratfreier Erde wachsende Runkelrübe von Zeit zu Zeit mit einer schwachen Lösung von salpetrigsaurem Kali, fand jedoch im Rübensafte immer nur Nitrate. Auf den ersten Blick scheint der erwähnte Versuch sehr für eine Oxydation der Nitrite in der Pflanze zu sprechen, allein wenn man bedenkt, wie rasch oft im Boden ein Umsatz von salpetriger- zu Salpetersäure erfolgt, so ist klar, dass die Runkel-

[1] 9. Aufl. 1876, pag. 65.

rübe, obwohl nur mit Nitriten begossen, doch Nitrate vorgefunden haben könnte.

Soll daher die erste Veränderung der Nitrite bei ihrem Eintritt in die Pflanze constatirt werden, dann darf ihr der Stickstoff während der ganzen Dauer des Versuches eben nur in Form salpetrigsaurer Salze geboten werden, eine Bedingung, die bei Cultur in Erde nicht realisirbar ist. Ich dachte ursprünglich, derartige Versuche in Nährstofflösungen durchführen zu können, allein auch hier stiess ich auf eine fast unvermeidliche Schwierigkeit: die von den Wurzelhauben abgestossenen Zellen locken nämlich sehr bald Bakterien an, unter deren Einfluss Fäulniss und in weiterer Folge Nitrate entstehen können. Wenn auch nur Spuren davon vorhanden sind, bemächtigt sich doch die Pflanze ihrer ausserordentlich rasch, und so kommt es, dass auch hier wieder salpetersaure Salze in der Pflanze gefunden werden, ohne dass sie jedoch innerhalb derselben entstanden zu sein brauchen.

Die Resultate, die ich bei derartigen Culturen[1] in Nitritlösungen erhielt, stimmten durchwegs in dem einen Punkte überein, dass die Versuchspflanzen (*Phaseolus multiflorus*, *Vicia sativa*, *Helianthus annuus*, *Zea Mais*, *Hordeum vulgare* und *Cucurbita Pepo*) niemals Nitrite, auch nicht in den geringsten Spuren enthielten. Verschieden waren jedoch die Resultate darin, dass unter zahlreichen Versuchspflanzen einzelne kleine Mengen von Nitrat führten, was jedoch, wie durch nachstehende, nach anderer Methode ausgeführte Versuche näher begründet werden wird, nicht etwa auf eine Oxydation der Nitrite innerhalb der Pflanze zurückgeführt werden darf, sondern auf die Aufnahme von Nitraten, die in der Nährlösung in Folge der oben angedeuteten Einflüsse erst entstanden sind.

Bevor ich zu meinen weiteren Versuchen übergehe, sei noch auf eine, nicht uninteressante Erscheinung hingewiesen, die ich bei der Cultur von Keimpflanzen in Nitritlösungen oft zu beobachten Gelegenheit hatte. Es zeigte sich hiebei, dass bereits verhältnissmässig verdünnte Lösungen von salpetrigsaurem Kali

---

[1] Die Culturbedingungen waren abgesehen von der Nährlösung ebenso wie bei den auf S. 20 mitgetheilten Versuchen.

(0·1 –0·05 %) auf verschiedene Pflanzen giftig wirken. Bohnen-Sonnenblumen- und Maiswurzeln sterben in derartigen Lösungen entweder vollständig ab, oder sie wachsen mindestens sehr langsam. Diese Thatsache erscheint um so auffallender, weil die Pflanze Nitrate in solcher und auch noch höherer Concentration ganz gut verträgt, wie beispielsweise Culturen in Knop'schen Nährstoffösungen beweisen, die ja 0·125 % Salpeter enthalten.

Die schädliche Wirkung verhältnissmässig verdünnter Nitritlösungen erkannten bereits Birner und Lucanus,[1] als sie Haferpflanzen in Lösungen von 0·132 % zogen. Nach meinen Beobachtungen wirken jedoch schon bedeutend verdünntere Lösungen (0·1—0·01 %) wachsthumhemmend. Bietet man hingegen verschiedenen Keimpflanzen Nitrit in sehr geringen Mengen, etwa in Lösungen, welche nur 0·005—0·002 % KNO_2 enthalten, so gedeihen sie wochenlang ganz gut, die Wurzeln bleiben gesund und bilden reich verzweigte Wurzelnetze.

Schon oben wurde betont, dass bei der Entscheidung der Frage, welche Veränderung Nitrite innerhalb der Pflanze erleiden, in erster Linie darauf geachtet werden muss, dass während der ganzen Dauer des Versuchs der Pflanze nur Nitrite geboten werden.

Diese Bedingung zu erfüllen ist bei Culturen in Erde unmöglich, bei Culturen in Nährlösungen, selbst bei häufigem Wechsel derselben, aus bereits mitgetheilten Gründen schwer möglich. Ich schlug daher einen anderen sehr einfachen Weg ein. Ich tauchte Keimlingswurzeln bis zum Wurzelhalse auf wenige Augenblicke in verdünnte Kaliumnitritlösungen (0·1 %—0·05 %) und cultivirte sie sodann im dunstgesättigten Raume weiter. Beim Herausziehen einer Wurzel aus einer solchen Lösung adhärirt ziemlich viel Nitrit an der Oberfläche, wovon man sich leicht durch Eintauchen der Wurzel in angesäuerten Jodkalium-Stärkekleister überzeugen kann. Sie wird hiebei momentan tief indigoblau. Eine derartige Bläuung unterbleibt jedoch vollständig, nachdem die Wurzel 8 bis 24 Stunden im feuchten Raume verweilt hatte; nach dieser Zeit ist weder an der Oberfläche, noch

[1] Wasserculturversuche mit Hafer. In den landwirthschaftlichen Versuchsstationen Bd. 8, Jahrg. 1866, S. 128 u. s. w.

im Inneren der Wurzel, noch in den anderen Organen der Pflanze eine Spur von Nitrit nachzuweisen. Aber auch nach Nitrat sucht man vergebens. Daraus geht aber hervor, dass Nitrite durch die Wurzel rasch zerstört, hiebei aber nicht oxydirt sondern reducirt werden. Zur Stütze des Gesagten sei folgende Versuchsreihe hier mitgetheilt.

Je zehn Keimlinge von *Phaseolus multiflorus*, *Vicia sativa* und *Zea Mais*, deren Wurzeln eine durchschnittliche Länge von 3 bis 5 Ctm. besassen und sich bisher auf feuchtem Papier entwickelt hatten, wurden in der oben angegebenen Weise mit ihren Wurzeln in eine 0·5% Kaliumnitritlösung getaucht und hierauf im feuchten Raume aufgehängt weiter cultivirt. Nach 14 Stunden war bei 26 Wurzeln nach Ausweis der Jodkalium-Stärkekleister- und der Griess'schen Reaction alles Nitrit verschwunden, bei den vier übrigen aber nur mehr in Spuren vorhanden.

Wesentlich dieselben Resultate erhielt ich bei Wurzeln von *Hordeum vulgare* und *Cucurbita Pepo*. Auch durch siedendes Wasser getödtete Wurzeln zerstören in gleicher Weise, wenn auch etwas weniger rasch, Nitrite, während mit Nitriten imbibirte Filterpapierstreifen oder Baumwollfäden viele Tage, oft Wochen lang eine derartige Zerstörung nicht vollbringen.

Versuche, welche mit Mais bei verschiedenen Temperaturen (1—6° C.) und (18—22° C.) durchgeführt wurden, lehrten, dass die Reduction auch bei ziemlich niederer Temperatur, hier jedoch etwas langsamer stattfindet.

Gegen den vorhin gezogenen Schluss, es werden Nitrite durch die Wurzel zerstört und hiebei reducirt, könnte vielleicht der Einwand erhoben werden, dass möglicherweise nicht eine Reduction sondern eine Oxydation der Nitrite erfolge, dass jedoch die Nitrate nur deshalb nicht nachgewiesen werden können, weil sie sofort assimilirt werden.

Ein solcher Einwand wäre nur dann berechtigt, wenn thatlich ein auffallend rasches Verschwinden von salpetersauren Salzen in der Pflanze zu constatiren wäre. Dies ist aber durchaus nicht der Fall, im Gegentheile, ich werde sogleich zeigen, dass gerade Nitrate im grellen Gegensatze zu Nitriten sich in der Pflanze verhältnissmässig auffallend lange Zeit als solche erhalten.

Taucht man verschiedene Keimlingswurzeln in der kurz vorhin besprochenen Weise in eine wässerige 0·1procentige Lösung von Kaliumnitrit, eine andere Partie davon in eine Kalisalpeterlösung derselben Concentration und cultivirt sodann beide unter ganz gleichen Bedingungen in feuchter Luft weiter, so kann man sich leicht überzeugen, dass alles Nitrit innerhalb 24 Stunden verschwindet, der Salpeter dagegen noch nach 3 bis 7 Tagen, mitunter noch länger in der Wurzel vorhanden ist. Obwohl also nur eine Spur von Salpeter der Wurzel geboten wurde, so erhielt sich derselbe doch gegen alle Erwartung auffallend lange, was offenbar gegen den erhobenen Einwand spricht.

Im Anschlusse hieran seien noch einige Versuche mitgetheilt, welche gleichfalls für den langen Bestand salpetersaurer Salze innerhalb der Pflanze sprechen.

Bohnen- und Maiskeimlinge wurden von Anfang her durch 12 Tage in Knop'scher Nährstofflösung, von starkem diffusen Licht bestrahlt, gezogen, bis sie recht viel von Salpeter gespeichert hatten. Hierauf zog ich die Keimlinge, nachdem ihre Wurzeln mit destillirtem Wasser sauber abgespült worden waren, in eben solchem Wasser weiter und zwar eine Partie im Lichte, eine andere im Finstern. Von Zeit zu Zeit wurden nun Stengel und Blattstiele auf Salpeter geprüft.

Nach 20 Tagen, während welcher die Keimlinge bedeutend gewachsen waren, fand sich bei den Licht- wie bei den Finsterpflanzen Salpeter noch in Menge vor, bei den letzteren jedoch, nach der Intensität der Reaction mit Diphenylamin zu schliessen, mehr als bei den ersteren. Wesentlich dasselbe zeigte sich nach 30 Tagen, nur war der angedeutete Unterschied zwischen den Pflanzen im Lichte und den im Finstern etwas auffallender; offenbar ein Beweis, dass die Assimilation des Salpeters durch das Licht begünstigt wird.

Abgeschnittene und mit ihren Schnittflächen in destillirtem Wasser eingestellte salpeterreiche Zweige von *Tradescantia* sp., *Goldfussia isophylla*, *Eupatorium adenophorum* Sprgl. *Boehmeria polystachya*, *Hedera Helix* und *Selaginella Martensii* verbrauchen gleichfalls sowohl im Lichte als im Finstern ungemein langsam den aufgespeicherten Salpeter. Trotzdem sich viele der Zweige bewurzeln und nicht unbedeutend wachsen, bleibt Salpeter noch

nach 1 bis 2 Monaten nachweisbar. Dies ist nur durch den langsamen Verbrauch des bereits in den Zweigen vorhandenen Salpeters und nicht etwa durch eine innerhalb derselben erfolgende Neubildung von Nitrat zu erklären, da, wie in einem besonderen Capitel noch näher auseinandergesetzt werden soll, eine Entstehung von Nitraten in der Pflanze nicht vorkömmt.

Ich kehre nun wieder zur Zerstörung der Nitriten durch die Pflanze zurück und gehe an die Schilderung anderer neuer Versuche, welche die reducirende Wirkung der Pflanze auf Nitrite ebenfalls deutlich demonstriren.

In kleine Bechergläser, welche etwa 20—30 CC. einer 0·002% Kaliumnitritlösung enthielten, wurden drei Wochen alte, im Brunnenwasser erwachsene Bohnenkeimlinge *(Phaseolus multiflorus)* mit ihren, in destillirtem Wasser gut abgespülten Wurzeln eingesenkt. In jedes Becherglas kam eine Bohne mit reich entwickeltem Wurzelnetz. Je verzweigter das letztere ist und je geringer die vorhandene Menge der Nitritlösung, desto besser gelingt der Versuch. Die Experimente verliefen im Lichte bei einer Temperatur von 18—22° C. Zur Controle wurde eine Nitritlösung derselben Concentration ohne Bohne aufgestellt. Von Zeit zu Zeit wurde nun mit angesäuertem Jodkaliumkleister und der Griess'schen Reaction auf Nitrit geprüft, wobei sich zeigte, dass nach 5 Stunden bei einzelnen und nach 20 Stunden bei allen alles Nitrit aus der Lösung verschwunden und auch in den Bohnen nicht nachweisbar war.

Die Controllösung aber gab wunderschöne Nitritreaction. Die Zerstörung der Nitrite ist, wie man sich durch ganz analoge Versuche mit salpeterfreien[1] Bohnen- und Maiskeimlingen überzeugen kann, auch hier nicht mit einer Entstehung von Nitraten verknüpft. Die Nitrite werden mithin nicht oxydirt sondern reducirt.

Die Reduction der Nitrite ist nicht etwa einer specifischen Eigenschaft der Wurzelzellen zuzuschreiben, sondern scheint allen lebenden Parenchymzellen überhaupt zuzukommen. Dies lehren Versuche mit abgeschnittenen Zweigen. Krautige Sprosse

[1] Derartige Keimlinge erhält man, indem man dieselben von Anfang an in destillirtem Wasser zieht.

z. B. von *Phaseolus multiflorus, Cucurbita Pepo, Plectranthus fruticosus, Eupatorium adenophorum* Sprgl., Blätter von *Primula chinensis, Piper macrophyllum* und *Pelargonium zonale* zerstören, wofern sie mit ihren Schnittflächen in eine 0·01procentige Kaliumnitritlösung gestellt und darinnen Tage oder eine Woche lang belassen werden, alles aufgenommene Nitrit. Selbst knapp oberhalb der Schnittfläche sucht man vergebens darnach. Nicht so bei Holzzweigen (*Pinus Laricio* Poir., *Abies pectinata* DC., *Taxus baccata, Laurus nobilis, Syringa vulgaris*). Hier steigen salpetrigsaure Salze oft zu bedeutenderen Höhen (1—40 Ctm.) auf, offenbar weil der wohl ausgebildete Holzkörper eine rasche Saftleitung bedingt und den Elementen desselben in Folge von Protoplasmamangel das Reductionsvermögen für Nitrite anscheinend nur in sehr geringem Grade zukommt. Solche Bedingungen, wie sie in den eben geschilderten Experimenten mit Holzzweigen realisirt waren und unter welchen thatsächlich Nitrite einige Zeit sich in der Pflanze erhalten können, kommen jedoch unter normalen Verhältnissen nicht vor. Für gewöhnlich werden die salpetrigsauren Salze in sehr verdünnten Lösungen in die Wurzelrinde eintreten und hier beim Zusammentreffen mit leicht oxydablen Körpern der Reduction verfallen, bevor sie vielleicht den Holzkörper erreicht.

III.

Woher stammen die Nitrate der Pflanze? Stammen sie von aussen oder können sie auch in der Pflanze entstehen?

Bei ihren ausgedehnten Untersuchungen über die Verbreitung des Salpeters im Pflanzenreiche suchten Berthelot und André[1] auch die Frage zu lösen, woher der Salpeter, der in vielen Pflanzen in so auffallender Menge auftritt, herrührt. Um darüber ins Klare zu kommen, bestimmten die genannten Autoren die Salpetermenge der auf einer bekannten Fläche cultivirten Pflanzen, ferner die des dazugehörigen Culturbodens und verglichen beide Mengen unter Berücksichtigung der im Dünger enthaltenen und durch die Atmosphäre zugeführten Salpetersäure.

[1] l. c. T. 99, p. 683.

Sie fanden pro 25 Quadratmeter folgende Salpetermengen in den Pflanzen:

In *Borago officinalis*	120 Kg.
„ *Amarantus bicolor*	128 „
„ „ *caudatus*	140 „
„ „ *pyramidalis*	163 „
„ „ *giganteus*	320 „

Da der Dünger des betreffenden Culturbodens nur wenig Salpeter enthielt, da überdies der Boden bis zu einer Tiefe von 0·325 Mtr. nur ungefähr die Hälfte des in den Boragopflanzen und gar nur $^1/_6$ des in *Amarantus giganteus* vorkommenden Salpeters ausmachte, so gelangen die beiden Autoren unter schliesslicher Berücksichtigung der Annahme, dass die aus der Atmosphäre in den Boden tretende Menge von Salpetersäure nur eine geringe sein kann (etwa 4·40 Kg. pro Hektar), zu dem Schlusse, dass der Salpeter zum grössten Theile an Ort und Stelle, das heisst, in der Pflanze entstehe und dass die Salpeterbildung durch bestimmte Zellen vermittelt werde.

Wie wenig berechtigt ein derartiger Schluss ist, liegt klar auf der Hand. Die zur Zeit der Bodenanalyse gerade vorhandene Menge salpetersaurer Salze darf doch nicht als Ausgangspunkt der Berechnung genommen werden, da ja der von der Pflanze aufgenommene Salpeter in Folge der nitrificirenden Thätigkeit des Bodens auf die stickstoffhältigen Zersetzungsproducte des Düngers allmälig wieder restituirt wird. Wenn also in der Pflanze schliesslich mehr Salpeter ist als ausserhalb derselben, so darf dies nicht im mindesten Wunder nehmen — der Salpeter wurde eben gespeichert, wie dies mit vielen anderen Stoffen gleichfalls geschieht. Ich erinnere nur an das Jod des Meerwassers. In minimalen Mengen hier vorhanden (kaum 1 Millionstheil in einem Gewichtstheil Wasser) wird dasselbe in verschiedenen Tangen doch in so grossen Quantitäten vorgefunden, dass sich die Gewinnung desselben aus diesen Gewächsen verlohnt. Niemand wird behaupten wollen, das Jod sei, weil es sich in den Tangen in grösserer Menge vorfindet, als im Meerwasser, erst in den Pflanzen entstanden. Was vom Jod gesagt wurde, gilt auch vom Phosphor, dem Kalium u. s. w.

Wenngleich demnach die Schlussfolgerung der genannten Autoren als unberechtigt bezeichnet werden muss, so darf doch nicht geleugnet werden, dass möglicherweise in der Pflanze, sei es durch Spaltung complicirter Stickstoffverbindungen (Eiweisskörpern und deren Abkömmlingen), sei es durch Oxydation von Ammoniak Nitrat entstehen könnte. Eine experimentelle Prüfung des angedeuteten Gegenstandes scheint mir für die Lehre der Stoffwandlungen in der Pflanze von grosser Wichtigkeit.

In allen meinen diesbezüglichen Versuchen wurde den Pflanzen keine Spur eines Nitrats geboten. Ich cultivirte Pflanzen 1. im destillirten Wasser, 2. im ammoniakhältigen Wasser und 3. in einer completen, aber nitratfreien Nährstofflösung.

Versuche im destillirten Wasser. Keimlinge der verschiedensten Pflanzen (*Zea Mais, Phaseolus multiflorus, Pisum sativum, Cucurbita Pepo, Vicia sativa, Hordeum vulgare*), welche auf einer mit feuchtem Filterpapier belegten Thonschale auskeimten, wurden, nachdem ihre Wurzeln eine durchschnittliche Länge von 2—4 Ctm. erreicht hatten, in mit destillirtem Wasser gefüllten Glasgefässen, starkem diffusen Licht ausgesetzt, weitercultivirt. Über die beschickten Gefässe wurden grosse Glasglocken gestülpt, um atmosphärischen Staub, durch welchen leicht Spuren von Nitraten zu den Keimlingen gelangen konnten, möglichst abzuhalten. Der Abschluss von der atmosphärischen Luft war jedoch absichtlich ein sehr unvollkommener, so dass die Pflanzen auch ziemlich energisch transpiriren konnten. Von Tag zu Tag wurde das Wasser gewechselt, wodurch Fäulnissprocesse so gut wie verhindert waren, und einzelne Keimlinge theils mikroscopisch, theils makroscopisch auf Nitrate und nebenbei auch auf Nitrite geprüft. Das Resultat war bei allen Pflanzen ein negatives.[1] Die Versuche dauerten in der Regel zwei, längstens drei Wochen und mussten dann eingestellt werden, weil die Pflanzen aus Nährstoffmangel zu Grunde gingen.

---

[1] Nur dann, wenn das Wasser nicht oft gewechselt wird und die Wurzeln aus irgend welchen Gründen absterben, fand ich zuweilen Spuren von Nitraten. Offenbar sind dieselben aus den Eiweisskörpern und anderen stickstoffhältigen organischen Substanzen faulender Zellen unter dem Einflusse von Bacterien entstanden und sodann von der Pflanze aufgenommen worden.

In vollständiger Übereinstimmung hiemit stehen Versuche, die mit austreibenden Kartoffelknollen angestellt wurden. Lässt man eine Partie davon im feuchten Raume auskeimen, wo sie von Zeit zu Zeit nur mit destillirtem Wasser besprengt werden, eine andere Partie in salpeterhältiger Erde, so wird man in den ersteren vergebens nach Nitraten suchen, nicht aber in den letzteren, da hier Nitrate alsbald in grösserer Menge gespeichert werden.[1]

Versuche mit Ammoniaksalzen. Ich operirte mit folgenden Lösungen:

1. Die Lösungen enthielten in 100 Theilen destillirten Wassers 0·05—0·01 Grm. kohlensaures Ammoniak;
2. die Lösungen enthielten in 100 Theilen destillirten Wassers 0·01 Grm. $ClNH_4$;
3. die Lösungen enthielten in 100 Theilen destillirten Wassers 0·01 Grm. $PO_4(NH_4)_3$.

Art der Versuchsanstellung und der Versuchspflanzen ganz wie vorher. Wachsthum der letzteren besser als im destillirten Wasser.

Bei den von Zeit zu Zeit — die Versuche dauerten 2—3 Wochen, während welcher die Lösungen jeden zweiten Tag gewechselt wurden — vorgenommenen Prüfungen konnten auch hier nicht die leisesten Spuren von Nitraten oder Nitriten nachgewiesen werden. Zu ganz denselben Ergebnissen gelangte ich auch, als ich Keimlinge in einer, analog der Knop'schen Nährlösung[2] zusammengesetzten Flüssigkeit zog, bei welcher jedoch der salpetersaure Kalk durch schwefelsauren Kalk und das salpetersaure Kali durch Chlorammonium ersetzt war. In einer solchen Lösung, die den Pflanzen die unumgänglich nothwendigen Grundstoffe, den Stickstoff aber nicht in Form eines Nitrats, sondern in Form des Chlorammoniums bot, zog ich wochenlang Keimlinge oben genannter Pflanzen, ohne jedoch während dieser Zeit Nitrate in denselben constatiren zu können.

Es ist bereits mehrfach die aus verschiedenen Gründen wirklich naheliegende Vermuthung ausgesprochen worden, dass

---

[1] Zu demselben Resultate gelangte ich bereits im Jahre 1883 (l. c. S. 153) bei Versuchen mit Kresse.

[2] Knop, Lehrbuch der Agriculturchemie, Leipzig 1868, S. 605 und 606.

möglicherweise Ammoniak in der Pflanze zu Nitriten, beziehungsweise Nitraten oxydirt werden könne.[1] Da in der Pflanze Oxydationsprocesse etwas ganz Gewöhnliches sind, hegte auch ich ursprünglich diese Vermuthung. Die vorhergehenden Versuche haben jedoch das übereinstimmende Resultat ergeben, dass Pflanzen, welche in nitrit- oder nitratfreien Lösungen gezogen werden, niemals dergleichen Salze enthalten und dass somit die Anschauung Berthelot's und André's, es werde für gewöhnlich Salpeter auch in der Pflanze[2] gebildet, nicht richtig sein kann. Kommt also Salpeter in einer Pflanze vor, so stammt derselbe von aussen und enthält die Pflanze mehr davon als ihr Substrat, auf dem sie gedeiht, so ist dieses Plus einfach durch Speicherung zu erklären. Die meisten Pflanzen müssen geradezu als Sammelapparate für Salpeter betrachtet werden und zwar in Folge ihrer merkwürdigen Fähigkeit, aus den verdünntesten Lösungen noch die geringsten Spuren von Salpeter an sich reissen und in unverändertem Zustande längere Zeit hindurch aufstapeln zu können.

Die wichtigeren Ergebnisse.

1. Nitrate sind im Pflanzenreiche allgemein verbreitet; in krautigen Gewächsen findet sich gewöhnlich auffallend mehr davon vor als bei Holzgewächsen.

2. Nitrite konnten, trotzdem dieselben im Boden häufig vorkommen, in keiner einzigen der geprüften (etwa 100) Pflanzen aufgefunden werden. Die bisherigen Angaben über das angebliche Vorkommen von Nitriten in verschiedenen Gewächsen beruhen auf Täuschung und unrichtiger Interpretation.

Die Pflanze besitzt das Vermögen, Nitrite bei ihrer Aufnahme mit überraschender Schnelligkeit zu reduciren und dies

---

[1] Knop, Lehrbuch der Agriculturchemie, Leipzig 1868, S. 126.

[2] Eine Ausnahme davon dürften vielleicht die Spaltpilze machen, da denselben nach den Beobachtungen zahlreicher Forscher (Schlösing, Müntz u. s. w.) die Fähigkeit zukommen soll, Ammoniaksalze zu Nitriten, beziehungsweise zu Nitraten zu oxydiren. Frank dagegen bezweifelt dies und neigt zur Ansicht, dass die Nitrification des Ammoniaks in der Ackererde kein Fermentations-, sondern ein rein anorganischer Process sei. Berichte d. deutsch. bot. Ges. Jg. 1886, S. CVIII.

ist offenbar auch der Grund, warum man dieselben in der Pflanze stets vermisst. Nitrate können hingegen auffallend lange, Wochen, ja Monate lang innerhalb der Pflanzenzelle verweilen, bevor sie zerstört werden.

3. Nitrite wirken im Gegensatze zu den Nitraten schon in verhältnissmässig verdünnten Lösungen (0·1—0·01%) auf verschiedene Gewächse schädigend.

4. Pflanzen, denen der Stickstoff nicht in Form von Nitraten, sondern nur in Form von Nitriten oder Ammoniak geboten wird, enthalten niemals Nitrate. Daraus geht hervor, dass weder die salpetrige Säure noch das Ammoniak in der Pflanze eine Oxydation zu Salpetersäure erfahren.

Die Pflanze hat — vielleicht mit Ausnahme der Bacterien — entgegen der Ansicht von Berthelot und André nicht die Fähigkeit, aus Stickstoffverbindungen Nitrate zu erzeugen.[1] Alles Nitrat der Pflanze stammt von aussen und wenn sie mehr davon enthält als ihr Substrat, so ist der Überschuss einfach durch Speicherung zu erklären.

5. Diphenylamin, in Schwefelsäure gelöst, eignet sich vortrefflich zum Nachweis von Nitraten unterm Mikroscop. Es ist jedoch hiebei zu beachten, dass da, wo bei Einwirkung der Schwefelsäure rasch Huminkörper entstehen, wie dies bei verholzten Geweben (Holzzweigen) in besonderem Grade der Fall ist, die Reaction hiedurch mehr oder minder behindert wird.

6. Die Arbeit enthält ferner einige Beobachtungen über das localisirte Auftreten von solchen Substanzen, welche Guajakemulsion und gleichzeitig Jodkaliumstärkekleister bläuen.

---

[1] Nachträgliche Anmerkung des Verfassers. Kurze Zeit nach Veröffentlichung meiner Abhandlung erschien in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, Nr. 8, S. 1500 eine Arbeit von E. Schulze, in welcher der obige Satz durch Versuche mit Lupinenkeimlingen eine neue Stütze erhält.

Über trocknende Ölsäuren.

IV. Abhandlung.

Von K. Hazura.

(Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1887.)

Auf Grund der bei der Analyse erhaltenen Zahlen und des Ergebnisses der Reduction mit Jodwasserstoff stellte Peters[1] für die Leinölsäure die Formel: $C_{18}H_{32}O_2$ auf. Seine Angaben wurden auch von Dieff und Reformatzky[2] bestätigt, da diese Forscher in einer vorläufigen Mittheilung, welche vom 2. April 1887 datirt ist, angeben, dass sie bei Behandlung der Leinölsäure mit Jodwasserstoff Stearinsäure und bei Oxydation derselben in alkalischer Lösung mit Kaliumhypermanganat eine Tetraoxystearinsäure erhalten haben.

In meiner mit A. Friedreich der kais. Akademie der Wissenschaften am 17. März 1887 vorgelegten Abhandlung, etwa $1^1/_2$ Monate vor dem Bekanntwerden der vorläufigen Mittheilung der Herren Dieff und Reformatzky, berichtete ich, dass ich bei der Oxydation der Leinölsäure Sativinsäure und Linusinsäure erhalten habe. Die Zusammensetzung der Sativinsäure wurde als die einer Tetraoxystearinsäure, jene der Linusinsäure als die einer Hexaoxyfettsäure vom Kern C_{18}, wahrscheinlich der Hexaoxystearinsäure erkannt.

Bei der Bromirung der Leinölsäure in eisessigsaurer Lösung erhielt ich das bei 177° C. schmelzende Bromproduct $C_{18}H_{30}Br_6O_2$.

Um diese Thatsachen mit der Formel $C_{18}H_{32}O_2$ für Leinölsäure in Einklang zu bringen, müsste angenommen werden, dass

---

[1] Monatshefte für Chemie 1886, S. 554.

[2] Berl. Berichte 1887, S. 1211. (V. M.)

die Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ bei weiterer Oxydation die Linusinsäure $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$ gibt und das Bromproduct $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ dadurch entstanden sei, dass sich an die Säure $C_{18}H_{32}O_2$ vier Atome Brom durch Addition, zwei Atome Brom durch Substitution anlagern. Es müssten daher bei der Bromirung der Leinölsäure bedeutende Mengen von Bromwasserstoff gebildet werden, und ferner möglich sein, aus dem bei 114—115° C. schmelzenden Bromproduct $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ durch weitere Behandlung mit Brom das bei 177° C. schmelzende Bromproduct $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ zu erhalten, da ja beide bei der Bromirung der Hanfölsäure erhalten worden waren.

Um mir über diese Punkte Aufklärung zu verschaffen, habe ich die drei folgenden Versuche durchgeführt.

Oxydation der Sativinsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumhypermanganat.

10 Grm. aus Wasser umkrystallisirter Sativinsäure wurden mit 30 CC. Kalilauge von der Dichte 1·27 verseift, die Kaliseife in einem Liter Wasser gelöst und mit einer Lösung von 9 Grm. Kaliumhypermanganat in einem Liter Wasser in üblicher Weise oxydirt.

Die vom Manganhyperoxyd abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei ein Niederschlag *A* herausfiel. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt, nach dem Trocknen auf einer Thonplatte gewogen (4 Grm.), und dann aus Wasser umkrystallisirt. Die geringe Löslichkeit der Krystalle, der zu 162° C. gefundene Schmelzpunkt, die Unlöslichkeit des Barytsalzes in Wasser zeigten, dass der Niederschlag *A* nur Sativinsäure enthielt, welche der Oxydation entgangen war.

Das Filtrat von dem Niederschlage *A* wurde mit Ätzkali neutralisirt, auf etwa 300 CC. eingeengt und abermals mit Salzsäure angesäuert, wobei sich eine feste Säure *B* ausschied, welche durch Schütteln mit Äther der Flüssigkeit entzogen werden konnte. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieben etwa $1^1/_2$ Grm. der festen Säure *B*, welche in Folge ihrer leichten Löslichkeit in kochendem Wasser und des zu 107° C. gefundenen Schmelzpunktes der aus der heissen, wässerigen Lösung herausfallenden Blättchen als Azelaïnsäure erkannt wurde.

Die mit Äther ausgeschüttelte saure Flüssigkeit wurde abermals mit Ätzkali neutralisirt, auf dem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft und die trockene Salzmasse am Rückflusskühler mit salzsäurehältigem Alkohol extrahirt. Die vom unlöslichen Salzrückstande abfiltrirte alkoholische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Alkohols eine geringe Menge eines festen Körpers *C*, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 105° C. schmelzende Blättchen darstellte, also noch Azelaïnsäure war, welche beim Ausschütteln mit Äther der Flüssigkeit nicht entzogen wurde.

Wie dieser Versuch lehrt, bleiben bei der Oxydation der Sativinsäure unter den obigen Verhältnissen 40% derselben unverändert, 60% aber unterliegen einer tiefgreifenden Oxydation. Das Molekül der Sativinsäure wird gespalten und neben niederen Fettsäuren, als festes Product nur Azelaïnsäure erhalten.

Bildung von Linusinsäure (Schmelzpunkt 203° C.) findet nicht statt.

Bestimmung des bei der Bromirung der Leinölsäure gebildeten Bromwasserstoffs.

In die Lösung von 10 Grm. Leinölsäure in 100 CC. Chloroform wurden 4 CC. Brom tropfenweise einfliessen gelassen, das herausfallende Bromproduct (4 Grm.) abgesaugt und die Mutterlauge zweimal mit je 300 CC. Wasser geschüttelt. Die wässerigen Ausschüttlungen wurden vereinigt, mit salpetersaurem Silber gefällt und der entstandene Niederschlag von Bromsilber gewogen.

Bei zwei Versuchen wurde erhalten:

1. BrAg: 0·2624 Grm.
2. BrAg: 0·1958 „

während der Bildung von 4 Grm. des bei 177° C, schmelzenden Bromproductes $C_{18}H_{30}Br_6O_2$, aus der Säure $C_{18}H_{32}O_2$ etwa 3 Grm. Bromsilber entsprechen würden.

Der gebildete Bromwasserstoff dürfte daher nur von einer Nebenreaction herrühren und es kann wohl aus diesem Versuche gefolgert werden, dass das Bromproduct $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ durch Addition von sechs Atomen Brom an eine im Leinöl enthaltene Säure $C_{18}H_{30}O_2$ entstanden sei.

Einwirkung von Brom auf das Hanfölsäuretetrabromid.

In die Lösung von 5 Grm. Hanfölsäuretetrabromid in 10 CC. Eisessig wurden 2 CC. Brom einfliessen gelassen und das Gemenge auf dem Wasserbade durch eine halbe Stunde erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung scheidet sich ein fester Körper aus, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig den Schmelzpunkt von 114° C. zeigt und als unverändertes Hanfölsäuretetrabromid anzusehen ist.

Ferner wurde eine Lösung von 10 Grm. Hanfölsäuretetrabromid in 100 CC. Äther, welcher 4 CC. Brom zugesetzt worden waren, einen Monat lang bei Zimmertemperatur in einem verschlossenen Kolben stehen gelassen. Behufs Entfernung des überschüssigen Brom wurde die ätherische Lösung mit unterschwefligsaures Natron haltigem Wasser geschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb ein fester Körper, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig alle Eigenschaften des Hanfölsäuretetrabromids hatte, und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet bei der Analyse ergab:

0·3920 Grm. Substanz gaben 0·4888 Grm. Bromsilber entsprechend 0·2080 Grm. Brom.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{32}Br_4O_2$
Br.....	53·06	53·33

Wie diese Versuche lehren ist das Hanfölsäuretetrabromid sehr widerstandsfähig gegen Brom und kann nicht angenommen werden, dass das bei 177° C. schmelzende Bromproduct $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ durch dessen weitere Bromirung entstanden sei.

Zusammensetzung der Leinölsäure.

10 Gramm Leinöl mit der Jodzahl 179·9[1] wurden mit alkoholischem Kali verseift, die alkoholische Kaliseife mit Wasser verdünnt und durch Zusatz von Chlorbaryum das Barytsalz der Leinölsäuren dargestellt. Dasselbe wurde filtrirt und sogleich[2]

[1] Benedikt. Zeitschrift f. chem. Industrie, Heft 8.

[2] Peters. Monatshefte f. Chemie. 1886. S. 554.

mit Äther geschüttelt, der in Lösung gegangene Antheil mit Salzsäure zersetzt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und der Äther im Wasserstoffstrome abdestillirt.

Die zurückbleibende Leinölsäure wurde unter der Luftpumpe über Schwefelsäure durch 24 Stunden getrocknet und der Analyse unterzogen.

0·2876 Grm. Substanz gaben 0·8170 Grm. Kohlensäure und 0·2809 Grm. Wasser, entsprechend 0·2281 Grm. Kohlenstoff und 0·0312 Grm. Wasserstoff.

In 100 Theilen:

		Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2$	$C_{18}H_{30}O_2$
C	77·48	77·14	77·69
H	10·85	11·43	10·79

0·1882 Grm. Leinölsäure addiren aus der Hübl'schen Jodlösung 0·37498 Grm. Jod. Daraus resultirt die

		Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2$	$C_{18}H_{30}O_2$
Jodzahl	199·2	181·4	274·1

Aus der hohen Jodzahl kann man mit absoluter Sicherheit den Schluss ziehen, dass in der Leinölsäure neben der Säure $C_{18}H_{32}O_2$ eine Säure enthalten sei, deren Jodzahl höher ist, als 181·4. Dies könnte nun eine Säure der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$ mit einem niedrigeren Kohlenstoffgehalt sein. Da aber bei der Analyse obiger Leinölsäure, welche wohl etwas oxydirt war, dennoch 77·48% C gefunden wurden, so kann die Erhöhung der Jodzahl nur von einer Säure vom Kern C_{18} herrühren, also von einer Säure $C_{18}H_{30}O_2$.

Von Wichtigkeit war es nun, experimentell zu beweisen, dass eine Säure $C_{18}H_{32}O_2$ keine Linusinsäure $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$ und kein bei 177° C. schmelzendes Bromproduct $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ zu geben vermag, ferner dass eine Säure $C_{18}H_{30}O_2$ keine Sativinsäure $C_{18}H_{32}(OH)_4O_2$ und kein bei 114° C. schmelzendes Bromproduct $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ liefert.

Ich stellte mir daher aus dem bei 114—115° C. schmelzenden aus der Hanfölsäure erhaltenen Bromproduct die Säure

$C_{18}H_{32}O_2$, aus dem bei 177° C. schmelzenden, aus der Leinölsäure erhaltenen Bromproduct die Säure $C_{18}H_{30}O_2$ dar und studirte deren Verhalten gegen Kaliumhypermanganat und Brom.

Für die Säure $C_{18}H_{32}O_2$ schlage ich den Namen Linolsäure, für die Säure $C_{18}H_{30}O_2$ den Namen Linolensäure vor.

Linolsäure.

Aus 60 Grm. des bei 114—115° C. schmelzenden Bromproductes wurde nach dem in der Abhandlung „Untersuchungen über die Hanfölsäure“ [1] beschriebenen Verfahren die Linolsäure dargestellt. Ihre Eigenschaften sind dieselben, wie jene der Hanfölsäure, deren Hauptbestandtheil sie bildet.[2]

10 Grm. Linolsäure wurden mit 12 CC. Kalilauge von der Dichte 1·27 verseift, die Kaliseife in einem halben Liter Wasser gelöst und mit einer Lösung von 10 Grm. Kaliumhypermanganat in einem halben Liter Wasser in üblicher Weise oxydirt. Die weitere Aufarbeitung geschah genau nach der in dieser Abhandlung bei der Oxydation der Sativinsäure beschriebenen Weise. Es wurden bei Zusatz von Salzsäure ebenso feste Säuren *A*, *B*, *C* abgeschieden. *A* wog 5 Grm. und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Wasser alle Eigenschaften der Sativinsäure, *B* und *C* waren auch bei diesem Versuche Azelaïnsäure. Die Bildung von Linusinsäure, welche bei ihrer leichten Löslichkeit in heissem Wasser in Äther vollkommen unlöslich ist, wurde nicht beobachtet.

Bei der Oxydation der Linolsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumhypermanganat entsteht Sativinsäure und Azelaïnsäure, aber keine Linusinsäure.

Zur Bromirung der Linolsäure wurden auf ein Molekül Linolsäure sechs Atome Brom genommen und ohne Kühlung gearbeitet, also unter Bedingungen, welche zur Bildung eines Additionsproductes die ungünstigsten sind.

---

[1] Monatshefte f. Chemie 1886, S. 216.

[2] Auf Grund bereits angestellter, aber noch nicht endgiltig abgeschlossener Versuche bin ich der Ansicht, dass alle trocknenden Ölsäuren keine einheitlichen Substanzen sind.

5 Grm. Linolsäure wurden in 20 CC. Eisessig gelöst und in diese Lösung 3 CC. Brom tropfenweise zufliessen gelassen. Die Temperatur der Reactionsflüssigkeit stieg auf 75° C. Abscheidung eines festen Bromproductes fand selbst nach einer Stunde, da die Reactionsflüssigkeit die Temperatur der Umgebung angenommen hatte, nicht statt. Erst nach theilweisem Verdunsten des Eisessigs schied sich ein krystallinisches Product aus, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig den Schmelzpunkt 114—115° C. und alle Eigenschaften des Hanfölsäuretetrabromids zeigte, also mit demselben identisch war. Diesem bei 114—115° C. schmelzenden Körper $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ ist daher statt des Namens „Hanfölsäuretetrabromid" der Name Linolsäuretetrabromid beizulegen. Er ist das Additionsproduct von vier Atomen Brom an ein Molekül Linolsäure.

Dieser Versuch lehrt, dass bei der Bromirung der Linolsäure selbst unter obigen Bedingungen kein bei 177° C. schmelzendes Hexabromproduct entsteht.

Linolensäure.

Unsere Kenntnisse über Säuren der Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$ sind sehr geringe.

Personne[1] erhielt beim Durchleiten der Dämpfe von Terpin über Natronkalk bei 400° C. Terebentilsäure $C_8H_{10}O_2$. Geuther und Frölich[2] erhielten beim Überleiten von Kohlenoxyd über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205° C., Triäthenylbuttersäure $C_{10}H_{14}O_2$. Loos[3] erhielt beim Überleiten von Kohlenoxyd über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumisovalerianat bei 160° C. Triäthenyläthylisopropylessigsäure $C_{13}H_{20}O_2$.

Die Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ ist die erste Säure dieser Reihe, welche durch ihr Vorkommen in den trocknenden Ölen dem Studium leichter zugänglich ist.

Ich stellte dieselbe frei von anderen ungesättigten Säuren dar aus dem bei 177° C. schmelzenden, bei der Bromirung der

---

[1] Annalen d. Chemie 100, S. 253.
[2] Annalen d. Chemie 202, S. 309.
[3] Annalen d. Chemie 202, S. 324.

Leinölsäure erhaltenen Hexabromproduct, indem 50 Grm. desselben in einem halben Liter Alkohol vertheilt und mit Zink und Salzsäure 50 Stunden am Rückflusskühler erhitzt wurden. Das in Alkohol sehr schwer lösliche Bromproduct geht in dem Masse als die Entbromung fortschreitet, in Lösung. Die Aufarbeitung des Reactionsproductes geschah eben so, wie bei der Darstellung der Linolsäure aus Linolsäuretetrabromid.

Die Jodzahl des erhaltenen öligen Productes wurde zu 245 bestimmt. Dasselbe hat dieselben Eigenschaften wie Leinölsäure ausgenommen den Geruch, welcher an Fischthran erinnert.

18 Grm. Linolensäure wurden mit 22 CC. Kalilauge von der Dichte 1·27 verseift, die erhaltene Kaliseife in einem Liter Wasser gelöst und mit einer Lösung von 18 Grm. Kaliumhypermanganat in 600 CC. Wasser in üblicher Weise oxydirt. Die vom Manganhyperoxyd abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade bis auf 300 CC. eingeengt und dann mit Salzsäure angesäuert. Der herausgefallene Niederschlag wurde abfiltrirt, getrocknet, mit Äther gewaschen, mit wässerigem Ammoniak verseift, mit Chlorbaryum versetzt und das entstandene Barytsalz mit Wasser ausgekocht, wobei fast alles in Lösung ging. Die Menge des unlöslichen betrug etwa 0·1 Grm. und ist wohl als Verunreinigung aufzufassen.

Dieses Verhalten des Barytsalzes des entstandenen Oxydationsproductes beweist, dass sich keine Sativinsäure gebildet hat, da das sativinsaure Baryum auch in kochendem Wasser unlöslich ist.

Das lösliche Barytsalz wurde nun mit Salzsäure zersetzt und die ausgeschiedene Säure zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht und aus Wasser mehrmals umkrystallisirt. Der zu 201° C. gefundene Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften der erhaltenen Säure zeigten, dass sie mit Linusinsäure identisch ist.

Es bildet sich also bei der Oxydation der Linolensäure mit Kaliumhypermanganat in alkalischer Lösung wohl Linusinsäure, aber keine Sativinsäure.

Die Bromirung der Linolensäure wurde unter Bedingungen durchgeführt, die zur Bildung eines niederen Bromproductes die günstigsten sind. Es wurde weniger Brom angewendet, als die Theorie zur Bildung von $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ erfordert, ferner wurde in verdünnter, mit schmelzendem Eis auf 0° C. gekühlter Lösung gearbeitet.

Auf 5 Grm. Linolensäure wurden 20 CC. Eisessig und 1 CC. Brom genommen. Nach kurzer Zeit findet die Ausscheidung eines festen Bromproductes statt, welches abgesaugt und aus Eisessig, in welchem es sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt wurde. Es zeigte den Schmelzpunkt von 176° C., ist daher als identisch mit dem bei der Bromirung von Hanfölsäure und Leinölsäure erhaltenen Tetrabromhanfölsäuredibromid anzusehen.

Die von diesem Körper getrennte Mutterlauge wurde mit Wasser versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung wieder mit Wasser gewaschen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein Öl, aus dem sich selbst nach tagelangem Stehen keine Krystalle abschieden.

Wie dieser Versuch lehrt, bildet sich beim Bromiren der Linolensäure selbst unter obigen Bedingungen nur das Bromproduct $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ und kein Linolsäuretetrabromid.

Die Entstehung des bei 177° schmelzenden Bromproductes ist nach den bisher vorliegenden Thatsachen nicht durch weitere Bromirung von Linolsäuretetrabromid, wie ich in einer früheren Abhandlung[1] angenommen habe, sondern durch Addition von sechs Atomen Brom an ein Molekül Linolensäure zu erklären, und muss demselben der Name Linolensäurehexabromid beigelegt werden.

Wenn man diese, bei der Untersuchung der Linolsäure und Linolensäure erhaltenen Resultate mit jenen bei der Untersuchung der trocknenden Ölsäuren erhaltenen vergleicht, so muss geschlossen werden, dass die trocknenden Ölsäuren neben der Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ noch die Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ enthalten.

---

[1] Monatshefte f. Chemie 1886, S. 216.

Da aber bis nun bei der Oxydation der Mohn-, Hanf- und Nussölsäure nur Sativinsäure, bei der Bromirung der Leinölsäure nur Linolensäurehexabromid gefunden wurde, so erscheint es von Wichtigkeit, diese Lücken in den Untersuchungsresultaten auszufüllen. Diesbezügliche Versuche, wie auch die bei der Reduction der Sativinsäure und Linusinsäure erhaltenen Resultate, werde ich in einer nächsten Abhandlung veröffentlichen. Dieselbe wird eine endgiltige Aufklärung über die Zusammensetzung der trocknenden Ölsäuren geben.

Bei der Feststellung derselben werde ich mich von einer Regel leiten lassen, welche sich aus den bei der Oxydation ungesättigter Fettsäuren bis nun erhaltenen Resultaten ableiten lässt, und die ich in nachfolgendem besprechen will.

Regel für das Verhalten alkalischer Lösungen ungesättigter Fettsäuren gegen Kaliumhypermanganat.

Mit Rücksicht darauf, dass beim Oxydiren mit Lösungen von Kaliumhypermanganat alkalische Lösungen von

Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$	Linusinsäure $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$
Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$	Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$
Ricinusölsäure $C_{18}H_{33}O_2(OH)$	Trioxystearinsäure $C_{18}H_{33}O_2(OH)_3$ [1]
Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$	Dioxystearinsäure $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$ [2]
Elaïdinsäure $C_{18}H_{34}O_2$	isomere „ „ „ $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$ [2]

liefern, kann man folgende Regel aufstellen:

„Die ungesättigten Fettsäuren addiren in ihren alkalischen Lösungen bei der Oxydation mit Lösungen von Kaliumhypermanganat soviel (OH)-Gruppen als sie freie Valenzen enthalten und bilden gesättigte Oxyfettsäuren, welche dieselbe Anzahl Atome von Kohlenstoff im Molekül enthalten."

---

[1] Ich habe bei der Oxydation der Ricinusölsäure neben anderen Oxydationsproducten eine bei 139° C. schmelzende, in Äther unlösliche Trioxystearinsäure erhalten, jedoch die weiteren Untersuchungen über Ricinusölsäure vorläufig eingestellt, da die Herren Dieff und Reformatzky in einer in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft, Jahrg. 1887, S. 1211, erschienenen vorläufigen Mittheilung ausführliche Untersuchungen über Ricinusölsäure in Aussicht stellen.

[2] Journal f. prakt. Chemie, S. 300.

Ich habe es mir zur Aufgabe gestellt, die oben aufgestellte Regel durch weitere Oxydationsversuche mit ungesättigten Fettsäuren zu erhärten und hoffe, in Bälde diesbezügliche Mittheilungen machen zu können.

Bemerken will ich noch, dass die Durchführung der Oxydation der ungesättigten Fettsäuren mit Kaliumhypermanganat in alkalischer Lösung sich, als eine exacte Methode, zur qualitativen Untersuchung der Fette und Öle eignet. Diese Methode füllt eine Lücke aus, indem es bis jetzt nicht gelang, auf einem einigermassen einfachen und verlässlichen Wege dis flüssigen Fettsäuren von einander zu trennen. Eine Trennung der durch Oxydation der Ölsäuren entstehenden Oxyfettsäuren ist hingegen leichter durchführbar und kann man bei der Untersuchung des flüssigen Antheiles der Fettsäuren folgenden Weg einschlagen.

„Man scheidet aus den Fetten und Ölen die Ölsäuren ab, oxydirt deren alkalische Lösungen mit Lösungen von Kaliumpermanganat, stellt die Zusammensetzung der in dem Oxydationsproducte enthaltenen Oxyfettsäuren fest und schliesst aus dem Kohlenstoffgehalt und der Anzahl der (OH)-Gruppen auf den Kohlenstoffgehalt und die Zahl der freien Valenzen der sie liefernden ungesättigten Fettsäuren.“

Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft in Schulzimmern.

Von Dr. **Wilhelm Fossek.**
(Universitäts-Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1887.)

Im Laufe des vergangenen Winters kam ich in die Lage, den Gehalt der Luft an Kohlensäure in einigen Schullocalitäten Wiens zum Zwecke der Feststellung des Wirkungswerthes von Ventilationsanlagen ermitteln zu sollen. Ich wandte zu diesem Zwecke anfänglich die von Pettenkofer'sche[1] Flaschenmethode an, welche zur Ermittlung des Kohlensäuregehaltes der Luft in Schulzimmern auch von Breiting,[2] W. Hesse,[3] Schottky[4] und Rietschel[5] benützt wurde.

Von den vielen zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der atmosphärischen Luft angewandten Methoden, ist diese (da die Aspirationsmethoden, mittelst welcher nur der durchschnittliche Kohlensäuregehalt der Luft während eines längeren Zeitabschnittes bestimmt werden kann, hier nicht anwendbar sind), namentlich mit Benützung der von W. Hesse[6] vorgeschlagenen Modificationen, ohne Zweifel für den benannten Zweck die tauglichste, da sie verlässlichere Resultate gibt, als die so-

---

[1] v. Pettenkofer, Annal. Suppl. 2, 12.

[2] Breiting, deutsche Vereinschft. f. öff. Gesundheitspflege, II, 17, (1870).

[3] W. Hesse, ibidem, X. 265, (1878).

[4] Schottky, Zeitschft. f. Biologie XV, 549, (1879).

[5] H. Rietschel, Lüftung und Heizung von Schulen, Berlin, V. Springer, (1886).

[6] W. Hesse, Zeitschft. f. Biologie XIII, 395, (1877). Eulenburgs Vierteljahrschft. f. gerichtl. Medicin und öff. Sanitätswesen. Neue Folge 31, 357, (1879), 34, 361, (1881), 38, 134, (1883).

genannten minimetrischen Verfahren von Lunge,[1] Wolpert,[2] Ballo[3] etc. und auch den Unterricht weniger stört als andere Methoden. (Pettersson,[4] Blochmann,[5] Van Nüys[6]). Doch auch das v. Pettenkofer-Hesse'sche Verfahren hat seine Schattenseiten. Die Füllung der angewandten Glasballons mit der Luft des Schulzimmers geschieht entweder mit dem Blasebalg oder durch Ansaugen mittelst eines bis auf den Boden des Ballons reichenden Schlauches. In beiden Fällen befindet sich die manipulirende Person in der Nähe des Kolbens, der mit der zu untersuchenden Luft gefüllt werden soll und daraus resultirt immerhin die Gefahr, dass eben ausgeathmete Luft mit aufgefangen wird. Jedenfalls muss diese Füllung, wenn sie halbwegs verlässlich sein soll, vom Chemiker selbst vorgenommen werden, was für diesen schon wegen Zeitverlustes — man denke an stündlich vorzunehmende Füllungen — nicht angenehm und für den Unterricht nicht erspriesslich ist. Das Erscheinen einer den Schülern fremden Persönlichkeit und dessen diesen unverständliche Proceduren rufen unvermeidlich grosse Störungen im Unterrichte hervor.

Nun kommt noch dazu, dass auch die weiteren Operationen, welche zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes erforderlich sind, im Schulzimmer selbst vorgenommen werden sollen oder doch in einem Raum, der keine niedere Temperatur als dieses aufweist. Ersteres ist wegen des dazu gehörigen umfangreicheren Apparates und der länger dauernden Hantierungen geradezu unausführbar, letzteres aber ein Erforderniss, das den Werth der Methode unter Umständen — im Winter oder Hochsommer — stark herabdrückt.[7]

---

[1] Lunge, Zur Frage der Ventilation, 2. Aufl. Zürich (1879).

[2] Wolpert, Gesundheitsingenieur N. 7, (1883).

[3] Ballo u. Nienstädten, Repertor. d. anal. Chemie, VI, 13.

[4] Pettersson, Zeitschr. f. anal. Chemie 25 (1886).

[5] Blochmann, Annal. d. Ch. 39, 237, (1886).

[6] Van Nüys, American Chemical Journal, Vol. 8, 190, (1886).

[7] Der Fehler, der dadurch entsteht, dass der in einem warmen Raum mit Luft gefüllte und mit einem Kautschukpfropf verschlossene Kolben, in einem anderen Raum, der eine niedere Temperatur als der erste besitzt, geöffnet wird, kann recht bedeutend sein. In einem Falle meiner Praxis füllte ich einen Kolben, der gegen 1 Liter fasste, im geheizten Lehrzimmer

Diese Erfahrungen bestimmten mich für den speciellen Zweck der Luftuntersuchung in Schulzimmern ein anderes Verfahren einzuschlagen, bei welchem die Luft beliebiger Zeiträume dem Schulzimmer in unauffälliger und ganz verlässlicher Weise durch den Lehrer entnommen werden kann und bei welchem die Genauigkeit der Bestimmung von der Temperatur und dem Kohlensäuregehalte des Arbeitsraumes nicht beeinflusst wird.

Zur Luftentnahme verwendete ich den im Folgenden beschriebenen Apparat:

Apparat zur Luftentnahme.

Drei Glaskugeln I, II, III sind, wie aus der Zeichnung Fig. I ersichtlich ist, in der Weise mittelst kurzer Röhren an das horizontal liegende, rechtwinklig gebogene Glasrohr *a* angeschmolzen, dass die beiden Schenkeln dieser horizontalen Röhre an ihren Enden je eine Kugel tragen und eine im Winkel selbst aufsitzt. Vom Winkel aus geht ferner noch ein kurzes Röhrchen *z*, in der den Röhren, welche die Kugeln tragen, entgegengesetzten Richtung nach abwärts.

Die Kugeln sind stark im Glas und alle am oberen Pol mit circa 20 Ctm. langen Capillarröhren verbunden, die knapp am freien Ende, wie die Zeichnung zeigt, rechtwinklig abgebogen sind und ziemlich in der Mitte einen Glashahn haben. Die abgebogenen Enden sind mit kurzen Stücken eines dickwandigen Kautschuklauches (*b*) in Verbindung.

Der ganze Kugelapparat sitzt auf dem, in dem Holzkästchen *c* gut befestigten Brettchen *e* auf und zwar in einer horizontalen

---

vor Beginn des Unterrichtes mit einer Luft von 22°. Die weiteren Operationen musste ich dann in einem Zimmer ausführen, das nur gegen 15° hatte. Nach der Berechnung werden darum beim Öffnen des Verschlusses circa 26 CC. der Luft eines anderen CO_2gehaltes in den Kolben geströmt sein. Angenommen, die Luft im Lehrzimmer vor dem Unterricht enthielt, da es ventilirt war, 0·07 Vol. % CO_2, die im letzteren Raume aber, der nicht ventilirt war, 0·14 Vol. % CO_2, so werden 0·036 CC. CO_2 — soviel sind in dem nachgeströmten Luftquantum enthalten — zuviel gefunden werden und das sind in diesem Falle circa 5 Vol. % der ganzen vorhandene CO_2-Menge.

rechtwinklig gebogenen 2 Ctm. tiefen Rinne desselben, in deren Winkel zum Durchgehen des Ansatzstückes *z* eine senkrechte Bohrung angebracht. Nach dem Einstellen des Apparates wird die Rinne mit Gypsbrei ausgegossen.

An das Ansatzstück *z* ist ein starkwandiger Gummischlauch befestigt, der zu dem circa 400 CC. fassenden, in Schienen vertical beweglichen Gefäss *f* führt, das zur Aufnahme von Quecksilber dient und mit einem Kork, der in einer Bohrung das beiderseits offene Glasröhrchen *g* trägt, verschlossen ist.

Das Gefäss *f* enthält soviel Quecksilber (circa 5 Kilogrm.), dass dasselbe bei der Hebung bis zu dem Punkt 4, woselbst es durch den, in einer horizontalen Bohrung der Kästchenwand verschiebbaren Stift 4 festgehalten werden kann, alle Kugeln bis zu den Hähnen ausfüllt. Beim Senken des Reservoirs bis zum Stift 3, der in der Wand fixirt ist, wird das Quecksilber aus den Kugeln ausfliessen und sich bei den Marken *h h' h''* ins Niveau stellen.

Der Rauminhalt der Kugeln ist von den mit einem Diamanten eingezeichneten Marken *h h' h''* bis zu den Hähnen bestimmt und beträgt zwischen 120 und 150 CC. per Kugel.

Zwischen den verschiebbaren Stift 4 und den fixirten 3 befinden sich die in Wandbohrungen ebenfalls horizontal beweglichen Stahlstifte 1 und 2. Diese dienen dazu, das Quecksilbergefäss in den beiden entsprechenden Stellungen festzuhalten, welche zur Entleerung des Quecksilbers aus den Kugeln I und II bis zu den Marken *h*, *h'*, beziehungsweise zur Füllung derselben mit Luft (nach Öffnung der entsprechenden Hähne) erforderlich sind.

Um nun den Apparat für den Gebrauch fertig zu stellen, werden durch Hebung des Quecksilberbehälters bis zum Stift 4 die Kugeln mit Quecksilber gefüllt, dann die Hähne geschlossen und das entleerte Reservoir auf den Stift 1 ruhen gelassen. So vorbereitet enthält das Kästchen, das 40 Ctm. hoch, 15 Ctm. tief, 28 Ctm. breit, an den Seiten mit Handhaben versehen und vorne mit einem Brettchen verschliessbar ist und dem auch ein Thermometer beigegeben wird, einen passenden Platz im Lehrzimmer. Um nun die Kugel I mit der Luft des Schulzimmers zu füllen, bedarf es nur der Öffnung des Hahnes dieser Kugel und seiner

Schliessung, wenn nach Verlauf weniger Minuten, während welcher Zeit die Temperatur der nächsten Umgebung des Apparates abzulesen und zu notiren ist, das Quecksilber in derselben bis zur Marke *h* gesunken ist. Damit auch von in derlei Handgriffen gänzlich ungeübten Händen das Öffnen und Schliessen der Hähne ohne Gefährdung des Apparates geschehen kann, d. h. um auch hintanzuhalten, dass durch etwaige heftige Bewegungen des Hahnes irgend ein Brechen des Rohres oder der Kugel erfolgt, ist noch weiter oberhalb des Hahnes in dem Zwischenraum zwischen der Kastenwand und dem Glasrohr ein sorgfältig angepasstes Korkstück *i* eingesetzt und mit dem Glasrohr und der Holzwand derartig mit Draht festgemacht, dass jede Bewegung dieses Rohres, das den Hahn trägt, unmöglich wird.

Wird nun nach der Füllung der Kugel I mit Luft der Stift 1, der das Quecksilbergefäss in der Höhe, welche zur genauen Einstellung des Quecksilberniveaus bei der Marke *h* nothwendig war, zurückgezogen, so sinkt das Gefäss auf den Stift 2 herab und es wird auch nun wieder nur der Öffnung des Hahnes der Kugel II bedürfen, damit sich diese automatisch mit Luft (eines anderen Zeitabschnittes) bis zur Marke *h'* füllt. Ebenso bei der Kugel III.

Mit Hilfe dieses Apparates ist es also möglich, dass dem Lehrzimmer die Luft dreier Zeitabschnitte in ganz verlässlicher Weise durch den Lehrer entnommen wird, ohne dass der Unterricht nennenswerth gestört würde und hiezu die Anwesenheit des Chemikers nothwendig wäre.

Die weiteren Operationen können nun nach beliebiger Zeit und in jedem Raum, ohne Rücksicht auf die Temperatur und den Kohlensäuregehalt der Luft desselben ausgeführt werden. Sie sind in Kürze die folgenden: die Kugeln werden mit Kölbchen in Verbindung gesetzt, welche mit kohlensäurefreier Luft gefüllt sind, eine abgemessene Menge Barytwassers von bekanntem Gehalte enthalten und etwas evacuirt wurden. Durch Heben des Quecksilberreservoirs und Anwendung eines Gummiventilballons wird die Luft der Kugeln durch das Barytwasser hindurch in die Kölbchen gepresst und durch Titration die durch die Absorption der Kohlensäure bedingte Abnahme der Alkalinität des Baryt-

wassers unter Anwendung von Phenolphtalein als Indicator bestimmt.

Wie man sieht, ist dieses Verfahren eine Verbindung der Aspirations- mit der Faschenmethode. Die Operationen sind im Wesentlichen dieselben, wie sie bei diesen Methoden geübt werden, jedoch musste von der herkömmlichen Art ihrer Ausführung zum Zwecke der Erreichung einer grösseren Genauigkeit vielfach abgewichen werden, um den geringen in Untersuchung gezogenen Luftvolumen Rechnung zu tragen.

Da die Kohlensäuremenge, welche in dem Luftvolum, das eine Kugel meines Apparates fasst, zwischen 0·04 CC., als der voraussichtlich geringsten, und 0·8 CC., als der voraussichtlich grössten Menge schwankt, so ist von vorhinein klar, dass eine einigermassen genaue Bestimmung so äusserst geringer Mengen nur dann mit Erfolg wird in Angriff genommen werden können, wenn alle Fehlerquellen möglichst vermieden werden. Fehler können aber entstehen (die bei der Füllung und Messung der Luft möglichen ausgenommen), wenn die Absorption der Kohlensäure durch das Barytwasser nicht vollständig ist,[1] wenn die angewendeten Flüssigkeiten mit atmosphärischer Luft in Berührung kommen und Kohlensäure aufnehmen und wenn bei der Titration Massflüssigkeiten in Anwendung kommen, welche nicht mit einem hohen Grad von Genauigkeit richtige Angaben machen[2] oder ein wenig empfindlicher Indicator und ungenaue Massgefässe benützt werden.

Im Nachfolgenden werde ich die Einzelheiten meines Verfahrens, die darauf hinausgehen, diese Fehlerquellen so viel als möglich auszuschliessen, näher beschreiben.

Massflüssigkeiten.

Säureflüssigkeit.

Als Säureflüssigkeit zur Titrirung des Barytwassers wird seit v. Pettenkofer meistens Oxalsäurelösung angewendet. Die

---

[1] Manche Kautschuksorten absorbiren CO_2. Es ist die Verwendung solcher Sorten daher auszuschliessen oder möglichst einzuschränken.

[2] Auch darauf ist Bedacht zu nehmen, dass manche Glasgefässe an die darin aufbewahrten Flüssigkeiten Alkali abgeben und dadurch den Titer ändern können.

Titerbestimmung derselben ist in der That äusserst bequem, da es hiezu nur eines einfachen Abwägens der berechneten Menge und Auflösens derselben in destillirtem Wasser bedarf. Allein diese Art der Titerstellung ist nicht immer verlässlich. Es ist bekannt, dass durch Sublimation gewonnene wasserfreie Oxalsäure beim Aufbewahren Wasser anzieht und dass umgekehrt die wasserhältige schon bei Zimmertemperatur Wasser abgibt.[1] Aus diesem Grunde empfiehlt auch Ulbricht[2] an Stelle der Oxalsäure bei der Titration, das Kaliumtetraoxalat zu verwenden, welches die erwähnten Untugenden der Oxalsäure nicht besitzt. Ich verwendete darum auch dieses Salz und kann, nach mehreren im hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen Ulbrichts Angaben nur bestätigen. Auch nach monatelanger Berührung mit Luft war die Zusammensetzung dieses Salzes unverändert geblieben.

Ein weiterer Umstand verdient bei der Darstellung des Säuretiters Erwähnung.

Dass jedes destillirte Wasser, das nicht unter besonderen Cautelen dargestellt und aufbewahrt wird, Kohlensäure enthält, ist bekannt; man braucht nur etwas Barytwasser destillirtem Wassers zuzusetzen, um nach kurzer Zeit eine starke Trübung zu erhalten.

Wird nun gewöhnliches destillirtes Wasser ohneweiters zur Darstellung des Säuretiters verwendet, so wird neben der Wirkung der angewandten Säure auch die der darin gelösten

---

[1] Fresenius, Anleitg. z. quant. Analyse., 1. Bd., 6. Aufl., 132 S.

[2] R. Ulbricht, Pharm. Centralhalle 26, 198 u. Chem. Centralbtt. XVI, 459 (1885). Das Kaliumtetraoxalat hat die Zusammensetzung

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOK \end{matrix} + \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2H_2O.$$

Es wird dargestellt durch Versetzen einer warmen gesättigten Lösung von Kaliumoxalat mit etwas mehr als der berechneten Menge einer warmen gesättigten Oxalsäurelösung. Beim Erkalten fällt das Salz heraus und wird mehrmals umkrystallisirt. Die Abkühlung soll unter stetem Rühren geschehen, damit die Krystalle möglichst klein ausfallen und keine Mutterlauge einschliessen. Die Trocknung geschieht durch einfaches Absaugen und Liegenlassen an der Luft.

Kohlensäure zur Geltung kommen, jedoch nur die Wirkung der ersteren in Rechnung gebracht werden. Da dieser Fehler nicht unbeträchtlich ist,[1] so scheint es geboten, dass sowohl zur Titerstellung ein destillirtes Wasser angewendet werde, das nach dem Versetzen mit Bariumhydroxyd nochmals unter entsprechenden Vorsichtsmassregeln destillirt wurde und dass auch die Aufbewahrung und der Gebrauch der Titerflüssigkeit unter denselben Massregeln, welche eine Berührung mit atmosphärischer Kohlensäure verhindern, statthabe. Demmgemäss verfuhr ich auch.

Die Lösung des Kaliumtetraoxalates ist in concentrirtem Zustande haltbar, zersetzt sich aber (ebenso wie die Oxalsäure), im verdünnten bald unter Pilzvegetation. Darum stellte ich durch Auflösen von 7·5802 Grm. desselben in einem Liter kohlensäurefreien destillirten Wassers eine concentrirte Lösung dar, aus welcher ich bei Bedarf die zu benützende verdünnte Titerflüssigkeit herstellte. Dabei verfuhr ich so, dass 100 CC. der concentrirten Lösung in einem mit kohlensäure-freier Luft gefüllten Messkolben brachte, mit circa 2 Grm. einer 2% alkoholischen Phenolphtaleinlösung, das als Indicator benützt wurde, versetzte[2] und dann den Kolben mit destillirtem Wasser von vorerwähnter Beschaffenheit bis zur Marke anfüllte. 1 CC. dieser Lösung entspricht 0·1 CC CO_2 (bei 0° und 760 Mm. Druck).

Barytwasser.

Als Absorptionsflüssigkeit verwendete ich das gebräuchliche Barytwasser. Ich löste circa 1 Grm. Ätzbaryt im Liter destillirten Wassers auf und versetzte diese Lösung mit circa 2 Grm. Barium-

---

[1] Wurden zu 10 CC. Barytwasser, von welchen festgestellt war, dass sie zur Sättigung 18·380 CC. einer Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalte brauchen, 10 CC. gewöhnlichen destillirten Wassers gesetzt, so war die Sättigung schon mit 18·222 CC. der Säurelösung erreicht. Dem Titer der Säure gemäss entsprechen dieser Differenz 0·015 CC. CO_2, welche also in je 10 CC. destillirten Wassers enthalten waren. 10 CC. eines frisch gefallenen Regenwassers enthielten, auf dieselbe Weise bestimmt, 0·011 CC. CO_2.

[2] W. Hesse setzt dieses dem Barytwasser zu. Ich fand das nicht vortheilhaft, da der aus der roth gefärbten Flüssigkeit herausfallende Niederschlag von $BaCO_3$ eine röthliche Färbung annimmt und dadurch das Erkennen der vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit bei der Titration erschwert wird.

carbonat,[1] welches ich durch Einleiten von Kohlensäure in Barytlösung frisch dargestellt hatte.

Dieser Zusatz ist zur Vermeidung eines nicht unbedeutenden Fehlers dann unerlässlich, wenn zur Bereitung des Barytwassers etwa das destillirte Wasser verwendet wird, welches zur Bereitung der Säureflüssigkeit benützt wurde und das frei von Kohlensäure ist.

Bariumcarbonat löst sich nämlich in nicht unbeträchtlicher Menge in Wasser auf und diese Lösung hat die Fähigkeit, auf Phenolphtalein wie ein schwaches Alkali zu wirken, d. h. dasselbe roth zu färben.[2] Würde darum das angewandte Barytwasser nicht schon vor der Bestimmung seines Titers mit Bariumcarbonat gesättigt sein, so würden von dem bei der nachherigen Absorption der Kohlensäure der Luft entstehenden Carbonat wechselnde Mengen in Lösung gehen und es würde soviel an Titersäure mehr verbraucht werden, als das in Lösung gegangene Carbonat zu seiner Entfärbung erfordert.[3] Allerdings ist dieser Fehler vielleicht niemals gemacht worden, da jedes destillirte Wasser,

---

[1] W. Spring und L. Roland. Chem. Centralblatt 17, 82, setzten dem Barytwasser auch Bariumcarbonat zu, jedoch in anderer Absicht.

[2] Diese Beobachtung steht im Widerspruche zu R. T. Thomsons Angabe (Zeitschft. f. anal. Chemie 24, 227, 1885), welcher dem kohlensauren Baryt die Eigenschaft, Phenolphtalein roth zu färben, abspricht. Thomsons Irrthum lässt sich durch die Empfindlichkeit dieses Indicators gegen Kohlensäuer leicht erklären. Mit Phenolphtalein versetztes destillirtes Wasser, in welchem $BaCO_3$ suspendirt war, färbt sich nämlich nur dann roth, wenn das Wasser, das hiezu verwendet wurde, von vorhinein frei von Kohlensäure ist und wenn jede Berührung desselben mit CO_2hältiger Luft sorgfältig hintangehalten wird.

Dass die alkalische Reaction desselben nicht einem aus dem Glase genommenen Alkali oder einer alkalischen Verunreinigung des angewandten $BaCO_3$ zukommt, wurde durch die Anwendung von Silber- und Platingefässen und neben der spectralanalytischen Untersuchung, auch durch den Umstand festgestellt, dass immer dieselbe gleich starke alkalische Reaction der wässerigen Flüssigkeit erhalten wurde, wenn auch dieselbe geringe Menge Carbonat noch so oft mit kochendem Wasser unter Anwendung der erwähnten Vorsichtsmassregeln behandelt worden war. Auch Magnesiumcarbonat reagirt alkalisch.

[3] Wie der folgende Versuch zeigt, wäre dieser Fehler nicht unbeträchtlich. 10 CC. einer — in einem Silberkolben durch Digestion von $BaCO_3$ mit CO_2 freiem destillirten Wasser, in einer CO_2 freien Atmosphäre

das nicht besonders gereinigt und unter entsprechenden Cautelen aufbewahrt wird, soviel Kohlensäure enthält, dass ein mit diesem bereitetes Barytwasser eo ipso schon mit Bariumcarbonat gesättigt ist.

Durch die Anwendung des Phenolphtaleins als Indicator und des Zusatzes von Bariumcarbonat vor der Titerbestimmung, wird der Beisatz von Chlorbarium, welcher von v. Pettenkofer zu Eliminirung eines etwaigen Alkaligehaltes des Bariumhydroxydes vorgeschlagen wurde, erlässlich.

Diese Barythydratlösung wurde durch ein Filter in eine Flasche gegossen, welche mit kohlensäure-freier Luft gefüllt war und mit einer Messbürette in Verbindung stand. Auf diese komme ich noch zu sprechen.

Messgefässe.

Als ich ursprünglich nach der Methode, die W. Hesse[1] anwandte, die Alkalinität des Barytwassers in der Weise bestimmen wollte, dass ich mittelst der von ihm angegebenen Saugvorrichtung aus dem Gefässe, das den Vorrath an Barytwasser enthielt, eine Bürette voll heraushob, dann eine bestimmte Anzahl CC. hievon in ein Kölbchen fliessen liess und mit Oxalsäurelösung unter Anwendung von Phenolphtalein als Indicator titrirte, wurde ich durch die grossen Differenzen, die die einzelnen Bestimmungen aufwiesen, gar bald belehrt, dass auf diese Weise Resultate von der Genauigkeit nicht erhältlich waren, wie sie wünschenswert sind, wenn mit so geringen Luftmengen wie in meinem Falle operirt wird.

---

dargestellten und von überschüssigem kohlensauren Baryt abfiltrirten — Lösung von Bariumcarbonat, welche sich auf Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleinlösung roth färbte, bedurften zu ihrer Entfärbung, wenn der Säurezusatz in der Kälte geschah, 0·126 CC. einer Oxalatlösung, von welcher 1 CC. — 0·1 CC. CO_2 entspricht. Das gäbe also für je 10 CC. Barytwasser einen Fehler von 0·01 CC. CO_2, die zu viel gefunden würden.

Wird diese Titration in der in einem Porzellanschälchen kochenden Lösung vorgenommen, so sind zur Entfärbung 0·574 CC. der angegebenen Oxalatlösung nöthig. Daraus berechnet sich, unter der Annahme, dass alle CO_2, die durch die Oxaslsäure frei wurde, aus der kochenden Flüssigkeit entwich, eine Löslichkeit von 51 Mgm. $BaCO_3$ im Liter Wasser. Fresenius (Annal. der Chem. und Pharm. 59, 117) fand 71 Mgm. im Liter.

[1] Vierteljahrschft f. gerichtl. Medicin u. öff. Sanitätswesen 38. B., 140.

Schrittweise modificirte ich nun die Methodik dieses Verfahrens und erreichte endlich eine constante und sehr befriedigende Übereinstimmung der einzelnen Titerbestimmungen dadurch, dass ich die Titration in einem Kölbchen vornahm, das von Kohlensäure befreite Luft enthielt, und Messgefässe in Anwendung brachte, welche eine höchst genaue Messung des Barytwassers und der Oxalsäurelösung gestatten.

Barytwasserbürette.

Fig. 2 auf der beigegebenen stellt die 10 CC. Bürette dar, welche ich zur Abmessnng des Barytwassers benützte.[1]

Das Glasrohr *m*, welches durch einen Kautschuckschlauch mit dem Messgefäss *n* verbunden ist, ist in den Kork, der den Tubus des Vorrathsgefässes verschliesst, drehbar eingesetzt. Wird dieses Rohr horizontal gestellt, so veranlasst die entsprechende Drehung des mit etwas Vaselin eingefetteten Zweigweghahnes *o* die Füllung des Gefässes *n* und eine weitere Drehung desselben Hahnes um 180° bewirkt dessen Entleerung durch das Ausflussrohr *p*. In das Vorrathsgefäss *V* und auch in das durch einen Kautschukschlauch damit verbundene Messgefäss kann nur Luft gelangen, welche die Vorlage *q* passirt hat, die Kalilauge enthält. Auch die Flüssigkeit, mit welcher die Ausflussröhre *p* gefüllt ist, ist vor dem Zutritt der atmosphärischen Kohlensäure durch eine darüber gesteckte Eprouvette, die am Grunde etwas Barytwasser enthält, geschützt (*r*).

Soll nun die Menge Barytwasser, welche das Messgefäss *n* innerhalb der beiden Marken fasst, in das dazu bestimmte Kölbchen abgelassen werden, so kann es geschehen, dass das Flüssigkeitsniveau im Gefässe *n* schon die untere Marke erreicht hat, ohne dass auch der letzte Tropfen von der Mündung des Ausflussrohres gleichzeitig abfällt oder abgeschnellt werden kann. Die daraus entspringenden Ungenauigkeiten wurden nun dadurch umgangen, dass dem Ausflussrohr eine Länge von 35 Ctm. gegeben und es soweit in das Kölbchen hineinragen gelassen wurde, dass dessen Ende gerade das Niveau der im Kölbchen angesammelten Flüssigkeit erreicht.

---

[1] Blochmann, Ann. d. Chem., 39, 237, (1886) verwendet ein ähnliches Messgefäss.

Bei der allseitigen Beweglichkeit des ganzen Messapparates ist das Tieferschieben der Ausflussröhre in das Kölbchen durch die Propfbohrung ohne alle Schwierigkeiten zu bewerkstelligen.

Die Röhrchen, in welche des Messgefäss *n* beiderseits ausläuft und an welchen auch die Marken mit einem Diamanten eingezeichnet sind, sind fast capillar im Lumen. Dadurch wird die Abmessung auf Tausendel CC. genau.

Säurebürette.

Da jeder Ablesungsfehler von 0·01 CC., welcher bei der Messung der zur Titration des Barytwassers verbrauchten Säuremenge (vom früher angegebenen Wirkungswerthe) gemacht wird, ein Plus oder Minus von 0·001 CC. CO_2 bedingt, welches Quantum je nach der Anhäufung von Kohlensäure in der Luft einen Fehler von 0·1 bis 0·5 % (bei Schulluft) und bis 3% (bei Aussenluft) des Kohlensäuregehaltes der in Untersuchung gezogenen Luft (vom Volumen einer Kugel) ausmachen kann,— bei den gewöhnlich üblichen, wenn auch genauest gearbeiteten Büretten die Abmessung auf 0·01 CC. überhaupt aber nur mehr schätzungsweise geschieht, so schien es nothwendig, zur Bestimmung des verbrauchten Säurequantums ein Messgefäss in Anwendung zu bringen, das 0·01 CC. mit voller Genauigkeit und 0·001 CC. schätzungsweise abzulesen gestattet. Selbstverständlich muss die Empfindlichkeit des Indicators ebenso weit reichen.

Durch die Anwendung von Phenolphtalein als Indicator und der Messbürette, welche in Fig. 3 dargestellt ist, ist diese erwünschte Genauigkeit der Messung ohne alle Schwierigkeit zu erreichen.

Die Bürette besteht aus den calibrirten Röhren *A* und *B*, welche durch den Hahn *C* untereinander und auch mit dem Vorrathgefäss *D* in Communication gesetzt werden können. *A* fasst 25 CC. und ist in 0·1 CC. getheilt, *B* fasst 1 CC., der in 0·01 CC. getheilt ist. Das zwischen diesen beiden calibrirten Röhren befindliche Rohr *E* vermittelt die Communication mit dem Vorrathsgefäss.

Der Zweigweghahn *C* ist derselbe, wie er bei der Barytwasserbürette angebracht ist und durch dieselben Vorkehrungen,

wie sie dort beschrieben wurden, wird auch hier die Flüssigkeit an der Aufnahme von atmosphärischer Kohlensäure gehindert. Die Bürette ist auf einer Tafel Hartgummi (Ebonit) *G* befestigt und derart durch ein Stück Kautschukschlauches *s*, welches am mittleren Rohr *E* angebracht ist, mit dem im Tubus der Vorrathsflasche befindlichen Glasrohre verbunden, dass der ganze Messapparat beweglich ist.

Es ist noch zu bemerken, dass sich in der Messröhre *A* ein Schwimmer befindet, der vollkommen senkrecht steht und einen scharfgezeichneten, vollkommen in einer Ebene liegenden Kreis als Marke trägt und dass die Abflussröhre *t* dieselbe Länge und denselben Umfang hat, wie bei dem Messgefässe, das für das Barytwasser bestimmt ist. Der Theil der Bürette, welcher den Zweigweghahn *C* trägt und in der Zeichnung unterhalb der Punktirung liegt, ist horizontal aufgebogen.

Zur Erläuterung der Handhabung dieses Messapparates dürften einige Worte am Platze sein.

Durch die entsprechende Stellung des Zweigweghahnes *C*, welche sich aus seiner Construction ergibt, wird vorerst die Röhre *A* vom Vorrathsgefäss aus mit der Säureflüssigkeit bis über die Calibrirung hinaus gefüllt und dann durch die Drehung des Zweigweghahnes um 180° und durch die Öffnung des an der 1 CC. Röhre angebrachten Hahnes *u* in dieser die Flüssigkeit genau bis zum 0 Punkt steigen gelassen. Ist dies erreicht, so wird der kleine Hahn *u* geschlossen und nun durch Öffnen des Hahnes *v* so lange Flüssigkeit aus der Röhre *A* ausfliessen gelassen, bis die Marke des darin befindlichen Schwimmers scharf mit dem 0 Punkt der Calibrirung zusammenfällt. Auch die Ausflussröhre *t* füllt sich dadurch mit der Titerflüssigkeit.

Nun wird zur Titration geschritten und so lange die Säurelösung aus *A* durch den Hahn *v* ausfliessen gelassen, bis durch die vorgeschrittene Entfärbung des Indicators der Endpunkt der Reaction nahe erscheint. Darauf wird durch eine entsprechende Drehung des Zweigweghahnes *C* der Zufluss aus *A* abgeschnitten und nach Öffnung des Hahnes *u* die Titration aus der 1 CC. Röhre beendet. Zu dem Behufe wird, ebenso, wie ich es bei der Barytwasserbürette erwähnte, die Ausflussröhre *t* bis zur Be-

rührung der im Kölbchen befindlichen Flüssigkeit in das Kölbchen hineinragen gelassen und das Ausfliessen der Oxalatlösung durch das Sinken des Niveaus der Flüssigkeit in der 1 CC. Röhre regulirt. Während des Zufliessens, das natürlich zum Schluss sehr langsam zu geschehen hat, wird das Kölbchen und mit diesem der Messapparat, der diese Bewegung zulässt, sanft umgeschwenkt.

Das Ablesen der verbrauchten Säuremenge geschieht nun auf die Weise, dass durch ein entsprechend vorsichtiges Drehen des Zweigweghahnes *C* eine äusserst geringe Communication zwischen den beiden Büretten zuerst hergestellt und dann rasch aufgehoben wird, wenn die Kreismarke des Schwimmers und irgend ein Theilstrich der Calibrirung der Röhre *A* dem Auge genau als eine Linie erscheinen.

Auf die Schärfe dieser, sowie der beim 0 Punkt vorausgegangenen Einstellung ist alle Aufmerksamkeit zu verwenden, da auf der fehlerlosen Ablesung dieser Marken die Genauigkeit des Instrumentes beruht. Im Messrohre *A* wird demnach nur der Verbrauch der ganzen und 0·1 CC. angezeigt, während in der Messröhre *B* neben sicherer Ablesung der 0·01 CC. auch der Verbrauch der 0·001 CC. durch Schätzung bestimmt wird. Durch Addition dieser beiden Angaben ist also die zur Titration verbrauchte Säuremenge bis auf Tausendstel CC. genau gegeben.[1]

Ausführung der Bestimmung.

Titerstellung des Barytwassers.

Bei allen Verfahren zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft, welche darauf beruhen, dass aus der Abnahme der Alkalinität des mit einem abgemessenen Volumen Luft in Berührung gebrachten Barytwassers auf die Menge der absor-

---

[1] Die von Fabriken gelieferten Messröhren sind nie sehr genau calibrirt. Es wird sich darum empfehlen, den Wert einzelner Theilstriche durch Wägung festzustellen und diese, in einer Tabelle niedergelegten, Bestimmungen bei der Ablesung beziehungsweise Rechnung zu benützen.

birten Kohlensäure geschlossen wird, ist es natürlich vor allem nothwendig, die Alkalinität des angewandten Barytwassers genau zu kennen. Diese Kenntnis liegt allen weiteren Bestimmungen zu Grunde.

Zur Titerstellung benützte ich dieselben Kölbchen, welche bei der nachherigen Bestimmung der Kohlensäure in Anwendung kommen. Sie haben die in Fig. I angegebene Form *x*, welche ich wählte, damit bei der vergrösserten Flüssigkeitsschichte die Luftblasen, welche bis an den Grund des Kölbchens geleitet werden, einen längeren Weg in der alkalischen Flüssigkeit zurücklegen müssen und weil dadurch der Endpunkt der Titration, die vollkommene Entfärbung des Indicators, schärfer erkannt wird. Ein solches Kölbchen fasst bis zur Halsmündung circa 200 CC. und ist mit einem Propf von grauem vulcanisirtem Kautschuk, der drei Bohrungen besitzt, verschlossen. Zwei dieser Bohrungen enthalten die Röhren *a'* (capillar im Lumen) und *b'* von der in der Zeichnung ersichtlich gemachten Form. Der dritten Bohrung, welche in der Fig. I mit einem Glasstab *c'* verschlossen ist, ist bei der Wahl des Propfens besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Sie ist zur Aufnahme der Ausflussröhren der beiden Messgefässe bestimmt, muss daher von einem Lumen sein, welche dem Umfange dieser Röhren entspricht und ferners, um das Verschieben derselben zu erleichtern, auch glatt im Verlaufe sein.[1]

Die ausserhalb des Kölbchens befindlichen rechtwinklig abgebogenen Enden der Röhrchen *a'* und *b'* sind mit Kautschukschläuchen verbunden. Der an *b'* ist circa 30 Ctm. lang, der bei *a'* misst circa 5 Ctm. und enthält am freien Ende ein circa 4 Ctm. langes beiderseits offenes Glasröhrchen *d'* von sehr engem Lumen. Durch die Quetschhähne kann der Inhalt des Kölbchens vollkommen abgeschlossen werden.

Die so armirten Kölbchen werden nun vorerst mit Luft, die von Kohlensäure befreit wurde, gefüllt. Dies geschieht dadurch, dass mehrere derselben (3 bis 6 Stück) mittelst der daran befindlichen Kautschukschläuche aneinander geschlossen und dann

[1] Ist das Lumen eng oder etwas rauh, so leistet ein Einstäuben von Talkpulver oder Alum. plumos. sehr gute Dienste. Einfetten ist durchaus zu vermeiden.

mit einer Waschflasche verbunden werden, welche Kalilauge enthält und durch welche mit Hilfe der (in der Zeichnung Fig. 4 angeführten) Sprengel'schen Vorrichtung[1] Luft gepresst oder mittelst eines Aspirators gesaugt wird. Sind die Kölbchen nach Verlauf von 10 bis 20 Minuten mit kohlensäure-freier Luft gefüllt, so werden die Kautschukschläuche mit den Quetschhähnen geschlossen, die Kölbchen von einander getrennt und mit jener Menge Barytwasser, welche der früher beschriebene Messapparat fasst, versehen.[2] Dieses wird nun mit der gestellten Oxalatlösung vermittelst der früher angegebenen Säurebürette titrirt. Zur Neutralisation von 10 CC. meines Barytwassers — soviel fasst der Messapparat — waren circa 18 CC. der Kaliumtetraoxalatlösung nöthig. Um während des Einfliessens der Säureflüssigkeit der Luft des Kölbchens einen Abzug zu verschaffen, wird der Quetschhahn, welcher den längeren Kautschukschlauch verschliesst, ein oder das anderemal momentweise geöffnet.

Die Differenzen, welche die einzelnen Titerbestimmungen nach dieser Methode aufweisen, betragen bei genauer Arbeit nicht mehr als Tausendel CC. der Oxalatlösung.

Kohlensäurebestimmung.

Nachdem nun der Wirkungswert der Titrirflüssigkeiten festgestellt und dafür vorgesorgt wurde, dass deren Beschaffenheit sich in den Vorrathsgefässen nicht verändert, ist die Ermittlung des Kohlensäuregehaltes der zur Untersuchung in dem Kugelapparat aufbewahrten Luftvolumina leicht und rasch auszuführen.

Drei Kölbchen, welche (wie vorhin bei der Stellung des Baryttiters) mit kohlensäure-freier Luft gefüllt, mit dem genau abgemessenen Quantum Barytwasser vom bekanntem Gehalte versehen und mittelst der Quetschhähne und des Glasstabes c' wohl verschlossen waren, wurden in einer zum Transport geeigneten Schachtel an den Ort gebracht, wo die Füllung des

---

[1] Pogg. Ann. 112.

[2] Flitterchen, die an der Oberfläche des Barytwassers erscheinen, zeigen sehr scharf einen noch vorhandenen CO_2-gehalt der Luft des Kölbchens an.

Kugelapparates mit der zu untersuchenden Luft geschah. Hier wurden nun die Kölbchen mittelst gestielter Klemmen *e'* — ich verwendete hiezu hölzerne Eprouvettenhälter, die in die Bohrungen der Kästchenwand gesteckt wurden — an der Aussenwand des Kästchens dieses Apparates befestigt und die Glasröhrchen *d'* mit den Kautschukschlauchstücken *b*, welche am Apparat angebracht sind, in Verbindung gesetzt. Nun wird durch Saugen mit dem Munde an den längeren bei *b'* angesteckten Kautschukschläuchen bei gleichzeitigem Öffnen der entsprechenden Quetschhähne in den Kölbchen ein etwas evacuirter Raum hergestellt, um für die Luft der Kugeln Platz zu schaffen, dann das Quecksilbergefäss bis zum Stift 4 gehoben, die Quetschhähne zwischen *a'* und *d'* von den Verbindungsschläuchen entfernt und die Hähne der Kugeln geöffnet. Durch das in die Kugeln dringende Quecksilber wird nun die in denselben enthaltene Luft in die vorgelegten Kölbchen gedrängt.

Sind die Kugeln zu dreiviertel Theilen mit Quecksilber gefüllt, so findet gewöhnlich kein weiteres Steigen desselben mehr statt. Um diesen Gleichgewichtszustand zu beheben und auch den letzten Theil der aufgefangenen Luft in das Kölbchen zu bringen, wird an das Röhrchen *g* im Verschlusse des Quecksilbergefässes ein Kautschukventilapparat angebracht und mittelst dieses ein Druck auf das Quecksilber im Reservoir ausgeübt, welcher dasselbe in den Kugeln bis zu den Hähnen steigen macht.

Ist dies geschehen, so werden die Hähne der Kugeln und die Quetschhähne bei *a'* geschlossen, die Kölbchen durch das Entfernen der Glasröhrchen *d'* aus den Verbindungsstücken *b* vom Apparat genommen, nach dem Laboratorium gebracht und dort die Titration ausgeführt.

Das Einleiten der Luft der Kugeln in die Kölbchen wird derartig regulirt, dass dieselbe in Bläschenreihen das Barytwasser passirt. Dies braucht jedoch nicht zu ängstlich zu geschehen, da ja die Luft, nachdem der ganze Inhalt einer Kugel in das Kölbchen gebracht ist, in demselben vollkommen abgeschlossen wird, dort beliebig lang mit dem Barytwasser in Berührung gelassen und die Absorption obendrein durch sanftes Umschwenken des Kölbchens unterstützt werden kann.

Im Kölbchen herrscht ein Überdruck. Dadurch ist, wenn behufs Einführung der Säurebürette der Glasstab *c'* aus der dritten Bohrung des Propfens auch in einem kälteren Raum als der, in welchem die Füllung geschah, entfernt wird, einem Einströmen der Luft dieses Raumes in das Kölbchen vorgebeugt und gleichzeitig ein Anzeichen für den guten Verschluss geschaffen, wenn bei der Öffnung das zischende Geräusch der ausströmenden Luft vernehmbar ist.

Die Ausführung der Titration geschieht auf dieselbe Weise, wie die Bestimmung des Titers vom Barytwasser. Während des Säurezuflusses wird durch eine sanfte Schwenkung des an die Säurebürette angesteckten Kölbchens die darin befindliche Flüssigkeit in Bewegung gehalten und als Endpunkt der Titration die erst auftretende Entfärbung derselben,[1] welche beim Durchblick auf eine weisse Unterlage bei einiger Übung scharf erkannt wird, angenommen. Bleibt das Kölbchen mit der entfärbten Flüssigkeit vor Luftzutritt geschützt stehen, so tritt nach wenigen Minuten eine schwache Nachfärbung[2] ein.

Ich habe mich bemüht, der Ursache derselben auf den Grund zu kommen und gefunden, dass der Austritt von Kohlensäure

---

[1] Da die Säureflüssigkeit mit Phenolphtalein versetzt ist, so verursachen schon die ersten Tropfen derselben, die in das Barytwasser einfallen, eine Rothfärbung der zu titrirenden Flüssigkeit.

[2] Diese Erscheinung der Nachfärbung kann vielleicht als ein experimenteller Beleg für die Annahme gelten, dass der in der That merkwürdigen Constanz des Kohlensäuregehaltes der atmosphärischen Luft die regulirende Wirkung des Meerwassers zu Grunde liegt.

Die Entfärbung der titrirten Flüssigkeit im Kölbchen erfolgt durch die Kohlensäure, welche durch die Oxalsäure aus dem gelösten $BaCO_3$ freigemacht wurde und die sich in der Flüssigkeit löst. Die Luft über der Flüssigkeit, die von CO_2 absolut frei ist, entzieht nun aber der Flüssigkeit einen Theil der gelösten CO_2 und es tritt die Nachfärbung ein.

Ebenso nimmt Schulze und Schlössing an und Spring und Roland, sowie auch Van Nüys schliessen sich dieser Ansicht an, dass die atmosphärische Luft bis zur Erreichung jener Kohlensäurespannung, welche dem Normalgehalt der Luft an derselben gleichkommt, entweder CO_2 aus dem Meerwasser aufnimmt, wenn sie weniger davon enthält, als dieser Spannung entspricht oder von dieser an dasselbe abgibt, wenn der Gehalt höher als der normale ist.

Von diesen Gesichtspunkten aus muss es als ganz unstatthaft hingestellt werden, wenn von manchen Autoren die Füllung der Gefässe mit

aus der Flüssigkeit in die im Kölbchen befindliche Luft diese Erscheinung hervorruft. Die Nachfärbung tritt nämlich rascher und intensiver ein, wenn durch die entfärbte Flüssigkeit kohlensäure-freie Luft geleitet wird oder wenn die farblose Flüssigkeit in einem Silberkölbchen, das mit CO_2 freier Luft gefüllt ist, erhitzt wird. Wenn atmosphärische Luft in's Kölbchen dringt, bleibt sie aber farblos.

Mit Benützung des angegebenen Verfahrens habe ich eine ziemlich grosse Anzahl Kohlensäurebestimmungen von Luft aus Schulräumen ausgeführt. Da aber die erhaltenen Resultate keine Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Exactheit des Verfahrens bieten, so glaube ich von einer Veröffentlichung derselben an dieser Stelle absehen zu sollen.

Nur einige Beispiele will ich anführen, um die Anhäufung von Kohlensäure in einem nicht ventilirten Schulraume zu demonstriren:

Datum	CO_2gehalt der Luft in Volum-Procent			Schüler-zahl	Anmerkung
	im Corridor	vor dem Unterricht	nach 3stündigem Unterricht		
24. Jänner	—	0·078	0·620	58	1 Gasflamme brannte durch nahezu 1 Stunde
31. Jänner	0·047	0·092	0·637	58	4 Gasflammen brannten durch $^1/_2$ Stunde
1. Februar	0·056	0·088	0·557	56	Keine Flamme

der zu untersuchenden Luft in der Weise bewerkstelligt wird, dass sie die mit Wasser gefüllten Gefässe an den Ort, dessen Luft geprüft werden soll, bringen und das Wasser dortselbst ausfliessen lassen. Wenn Blochmann hiezu ein Wasser verwendet, dessen freie CO_2 er erst mit Baryumhydroxyd absättigte, so ist dadurch allerdings die Möglichkeit, dass dasselbe CO_2 an die zu untersuchende Luft abgibt, ausgeschlossen, dafür aber die Wahrscheinlichkeit nur vergrössert, dass es CO_2 der Luft, die zur Untersuchung verwendet wird, entzieht.

Die Daten betreffen dasselbe Lehrzimmer.

Die Berechnung geschieht mit Berücksichtigung der Temperatur und des Barometerstandes und Zurückführung des in Untersuchung gezogenen Luftvolums auf 0° und 760 Mm. Druck.

Bei der Herstellung des früher beschriebenen Kugelapparates hatte ich vor Allem dessen Bestimmung, die Entnahme der Luft aus dem besetzten Lehrzimmer, im Auge. Dazu erschien es wünschenswerth, dass die Füllung der Kugeln mit Luft auch von ungeübten Händen verlässlich vorgenommen werden kann, dass dieselbe möglichst wenig Zeit in Anspruch nimmt und der Unterricht dadurch nicht gestört wird. Der Gebrauch des Quecksilbers als Verdrängungsflüssigkeit liess sich nicht umgehen, da alle anderen Flüssigkeiten Kohlensäure aufnehmen und darum mussten die Dimensionen der Kugeln so gering gehalten werden, wenn nicht anders der Apparat seine leichte Tragbarkeit einbüssen sollte.

Zeigen sich nun diese geringen Luftvolumina zur Untersuchung der Schulluft bei dem Umstande, als erfahrungsgemäss in 100 CC. derselben dieselbe Menge Kohlensäure, wie in 1 bis 3 Litern Aussenluft enthalten ist, genügend gross, um die darin enthaltene Kohlensäure auf weniger als 1% vom Kohlensäuregehalte genau bestimmen zu können, so lässt aber anderseits die mit demselben Volumen Aussenluft vorgenommene CO_2 ermittlung an Genauigkeit etwas zu wünschen übrig. Bei dieser Bestimmung dürften auch bei genauester Arbeit gegen 3% des CO_2gehaltes unsicher erscheinen. Für diesen Fall wäre es demnach, wenn eine grössere Genauigkeit der Bestimmung erreicht werden soll, angezeigt, grössere Volumina Luft in Untersuchung zu nehmen.

Dazu lässt sich nun der beschriebene Apparat, der immerhin den Vorzug grösserer Exactheit anderen Luftfüllungsmethoden gegenüber für sich in Anspruch nehmen kann, leicht modificiren, ohne dass der Umfang desselben wesentlich vergrössert und die Menge des Quecksilbers vermehrt werden müsste. Allerdings geschieht dies auf Kosten der einfachen und raschen Handhabung desselben.

Es wird sich demnach empfehlen, zur Untersuchung der Luft der besetzten Lehrzimmer den früher angegebenen Apparat zu verwenden, zur Aufnahme der Luft gut ventilirter Räume oder der Aussenluft aber, wenn auf eine weitgehende Genauigkeit der CO_2bestimmung Werth gelegt wird, einen zweiten Apparat zu benützen, welcher wie folgt, modificirt ist.

Die Einrichtung des Kugelapparates bleibt so, wie sie früher beschrieben wurde, nur wird der Fassungsraum der einzelnen Kugeln verdreifacht und an die Stelle der Marken, welche an den Röhrenstielen unter den Kugeln angebracht sind, treten Hähne. Das Quecksilberquantum im beweglichen Behälter, welches nicht vermehrt wird, reicht nun nur zur Füllung einer Kugel aus und es kann darum die Füllung der Kugeln nun nur nacheinander geschehen. Ebenso auch das Herausdrängen der Luft aus denselben.

Die erforderlichen Manipulationen sind also vermehrt und nehmen mehr Zeit in Anspruch; Umstände, die aber hier darum weniger wesentlich sind, da dieselben nicht im besetzten Schulraume vorgenommen werden.

Fig. 1.

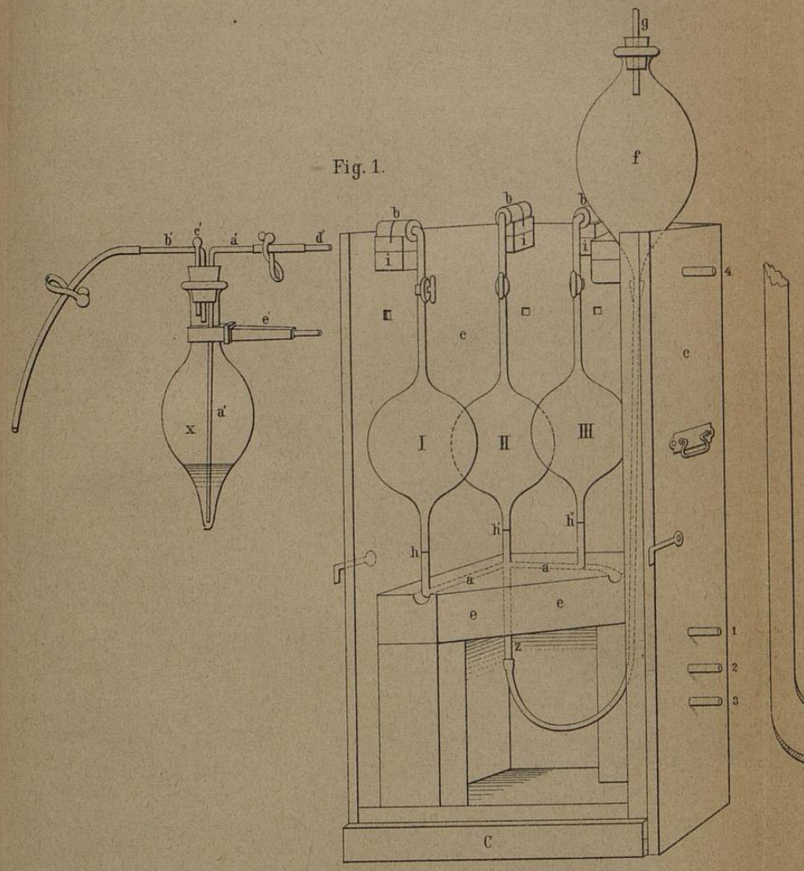


Fig. 2.

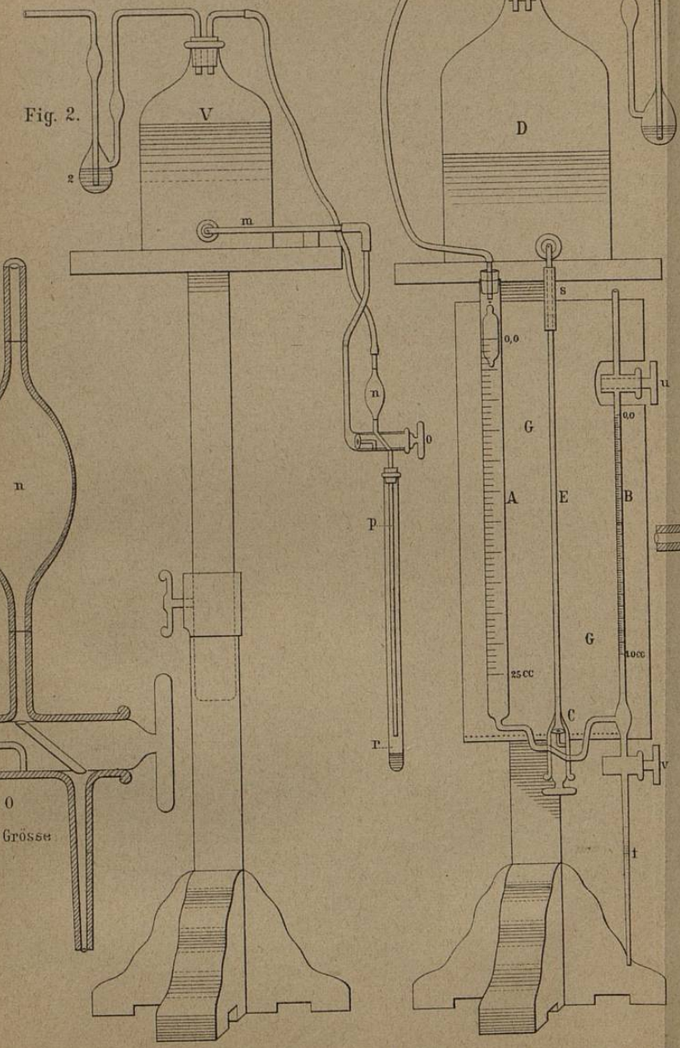


Fig. 3.

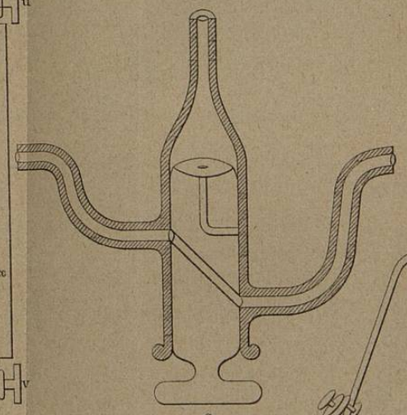
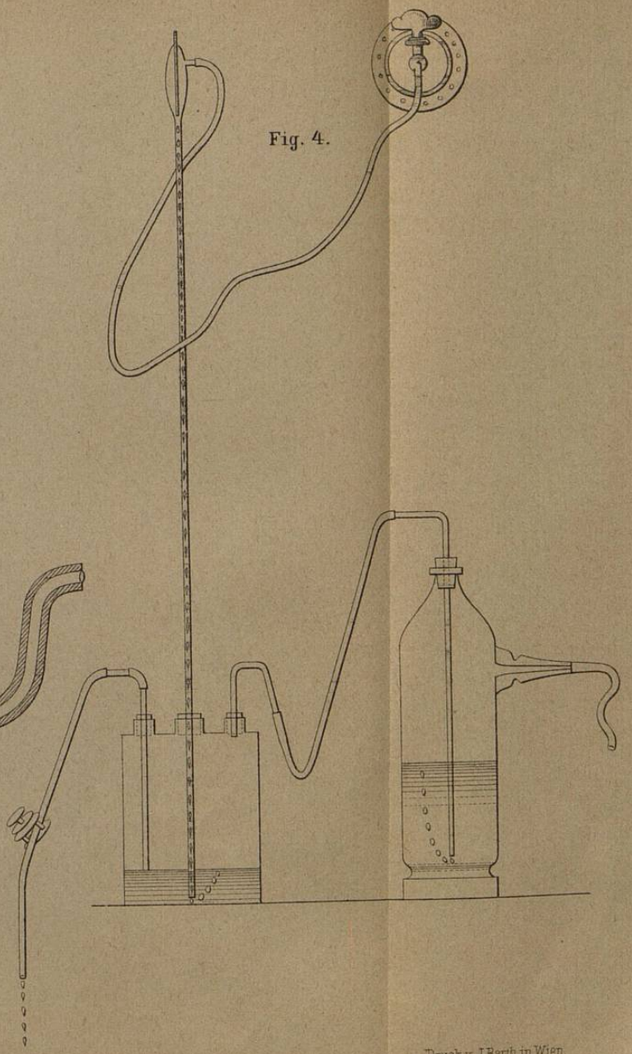


Fig. 4.



Photolith. v. J. Barth in Wien.

Druck v. J. Barth in Wien.

Über Bromderivate des Resorcins.

Von **Josef Zehenter.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1887.)

I. Monobromresorcin.

In der Mittheilung „über einige Derivate der α-Dioxybenzoesäure" (Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1881, p. 468) wurde zum Schlusse erwähnt, dass die Monobrom-α-Dioxybenzoesäure beim Kochen mit Wasser zerfällt, indem sich hiebei deutlich Kohlendioxydentwicklung nachweisen lässt. Da das Studium der analogen Reaction bei der zweifach gebromten Säure die Bildung eines Dibromresorcins ergeben hatte, so liess sich erwarten, dass auch aus der Monobrom-α-Dioxybenzoesäure ein Monobromresorcin gebildet würde. Wie aus Folgendem hervorgeht, wurde diese Annahme durch die Untersuchung vollkommen bestätigt.

Die Darstellung der Monobrom-α-Dioxybenzoesäure wurde im Wesentlichen nach der in der obigen Abhandlung gegebenen Vorschrift ausgeführt, nur zeigte es sich dabei, um die Bildung schmieriger, die Reinigung des Präparates erschwerender Producte hintanzuhalten, vortheilhaft, sowohl die Bereitung der ätherischen Lösungen der α-Dioxybenzoesäure und des Broms, als auch die Mischung beider Lösungen bei möglichst niederer Temperatur vorzunehmen, sowie es sich auch empfiehlt den Rückstand, der nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibt, gut abzupressen.

Berücksichtigt man diese Vorsichtsmassregeln, so kann man die früher angegebene zeit- und substanzraubende Reinigungsmethode der Extraction mit Chloroform gänzlich umgehen und genügt ein zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus Wasser, um vollkommen reine Monobrom-α-Dioxybenzoesäure zu erhalten.

Zur Abspaltung des Kohlendioxyds wird die Säure mit der fünfzigfachen Wassermenge durch längere Zeit am Rückflusskühler gekocht (in der Regel wurden 20 Gramm Säure mit meine

Liter Wasser durch 24 Stunden erhitzt) hierauf die meist stark gelb gefärbte, schwach sauer reagirende Flüssigkeit nöthigenfalls filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure gut angesäuert und dann mit Äther ausgezogen.

Die das gebildete Monobromresorcin, als auch die geringen Mengen unzersetzter Säure enthaltende ätherische Lösung wird zur Entfernung der letzteren öfters mit verdünntem kohlensauren Ammoniak durchgeschüttelt und nach Trennung von der alkalischen Lösung langsam verdunstet. Erst nach verhältnismässig langer Zeit scheidet sich eine feste, krystallinische Masse aus, welche man zur Reinigung möglichst gut abpresst, dann in wässeriger Lösung mit ein bis zwei Tropfen Bleiessig versetzt, den entstandenen flockigen Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit. Die beinahe farblose Flüssigkeit wird nochmals mit Äther extrahirt, der nach dem Verdunsten, das schliesslich im Vacuum vorgenommen wird, eine noch schwach gelb gefärbte Krystallmasse hinterlässt, die mehr oder weniger warzenförmig gruppirt erscheint.

Die so gereinigte Substanz ergab bei der Analyse Zahlen, welche einem Monobromresorcin entsprechen.

	$C_6H_3Br(OH)_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	38·09	37·93	38·47	—	—
H	2·65	2·83	2·68	—	—
Br.....	42·33	—	—	42·23	42·12

Der Körper enthält kein Krystallwasser, ist bereits im Vacuum etwas flüchtig, was sich auch durch einen schwach stechenden Geruch zu erkennen gibt. In Wasser ist es sehr leicht löslich, krystallisirt aus demselben ähnlich wie aus Äther, in warzenförmigen Krystallaggregaten, die unter dem Mikroskope aus säulenförmigen Gebilden zusammengesetzt erscheinen. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer. In Äther ist das Monobromresorcin ebenso leicht wie in Wasser löslich, dagegen schwerer in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin. Sein Schmelzpunkt liegt bei 91°. Durch Sublimiren im Kohlensäurestrom lässt es sich nicht reinigen, es findet dabei eine weitergehende Zersetzung statt.

Die wässerige Lösung der Substanz gibt mit Eisenchlorid eine blau-violette Färbung, welche nach längerer Zeit einem rothbraunen Niederschlag Platz macht. Mit neutralem, wie mit basisch essigsaurem Blei entsteht ein weisser Niederschlag, der sich aber, besonders im Überschuss des ersteren Fällungsmittels, beim Kochen grösstentheils wieder auflöst; alkalische Silberlösung wird beim Erwärmen reducirt, alkalische Kupferlösung hingegen ändert nur ihre Farbe ohne einen Niederschlag abzuscheiden. Bromwasser erzeugt in der wässerigen Lösung des Monobromresorcins einen deutlichen Niederschlag, der sich bald in Form feiner Nadeln absetzt und seinen qualitativen Eigenschaften nach Tribromresorcin ist. Unterchlorigsaures Natron oder Chlorkalklösung ruft eine rothe, bald verblassende Färbung hervor, Ammoniak färbt sowohl die wässerige Lösung als auch das feste Monobromresorcin grasgrün bis bläulich.

Mit der dreissigfachen Menge Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 250° erhitzt, wird sämmtliches Brom quantitativ als Bromwasserstoff ausgelöst; der Röhreninhalt stellt eine harzartige, in alkalischer Lösung stark fluorescirende Masse dar.

Noch leichter geht die Bromabspaltung bei Gegenwart eines Alkalis oder einer Säure vor sich.

Versuche durch Einwirkung von Ätznatron, Ätzkali, Natriumamalgam zu einem Trioxybenzol oder einem Diresorcin zu gelangen, schlugen sämmtlich fehl, wie auch die Einwirkung von Cyankalium, Cyansilber und kohlensaurem Ammon nicht im erwarteten Sinne verlief.

Bei sämmtlichen Versuchen trat starke Braunfärbung des Reactionsproductes ein und es liessen sich aus demselben keine krystallisationsfähigen Körper isoliren.

Erhitzt man einen Theil Monobromresorcin, in der dreissigfachen Menge Wasser gelöst, mit fünf Theilen doppeltkohlensaurem Kali unter Zusatz von zwei Theilen Zinnchlorür in einem Kolben am Rückflusskühler, so unterbleibt die Braunfärbung und in der abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich neben Resorcin die aus demselben sich bildende α-Dioxybenzoesäure nachweisen.

Was schliesslich die Ausbeute an reinem Monobromresorcin aus seiner Muttersubstanz, der einfach bromirten α-Dioxybenzoe-

säure, anlangt, so betrug dieselbe in der Regel 50—60 Procent der theoretisch verlangten Menge.

II. Dibromresorcin.

Um das im Vorhergehenden besprochene Monobromresorcin direct zu erhalten, wurden unter den verschiedensten Verhältnissen Brom und Resorcin zusammengebracht, aber alle diese Versuche führten nicht zum gewünschten Resultate, lehrten jedoch eine einfache und rasche Darstellungsweise eines Dibromresorcins kennen, das im Nachfolgendem beschrieben werden soll.

Wird pulverisirtes Resorcin in Schwefelkohlenstoff vertheilt und hierauf Brom, in demselben Mittel gelöst, in einer Menge, wie sie einer einfachen Bromirung des ersteren entsprechen würde, zugegeben, so tritt rasch Entfärbung der zuerst braungelb gefärbten Flüssigkeit ein, der grösste Theil des Resorcins löst sich und reichliche Mengen von Bromwasserstoffdämpfen treten auf. Filtrirt man rasch ab, so erstarrt nach kürzerer oder längerer Zeit, je nach der Menge des angewandten Schwefelkohlenstoffes, die klare Lösung zu einem Krystallbrei, der nun zunächst gut abgepresst wird, worauf derselbe nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser eine schön weisse, aus langen Nadeln bestehende Substanz darstellt.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers ergab Zahlen, welche ein Dibromresorcin verlangt.

	$C_6H_2Br_2(OH)_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	26·86	27·19	27·20	—	—
H	1·49	1·77	1·72	—	—
Br	59·70	—	—	59·49	59·94

Die lufttrockene Substanz enthält ein Molekül Krystallwasser, welches es beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure verliert.

	$C_6H_2Br_2(OH)_2 + H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
H_2O	6·29	6·32	6·31

In kaltem Wasser ist dieses zweifach gebromte Resorcin ziemlich schwer, leicht dagegen in heissem löslich; die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rein blaue, erst nach längerer Zeit einem dunkeln Niederschlage Platz machende Färbung, mit neutralem und basisch essigsaurem Blei weisse, flockige, selbst unter dem Mikroskope nicht krystallinisch erscheinende Fällungen, mit Chlorkalklösung eine violette Färbung, die aber sofort in Roth und schliesslich in Gelb übergeht. Bromwasser ruft in der Lösung einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag hervor, der seinen qualitativen Eigenschaften nach dem Tribromresorcin entspricht.

In Alkohol und Äther ist das Dibromresorcin leicht löslich, ebenso in Kali- und Natronlauge, aus welcher Lösung es durch Salzsäure in Form von feinen, weissen Nadeln wieder ausgefällt wird. Im Kohlensäurestrom ist es bei einer Temperatur von 120 bis 130° fast ohne Zersetzung sublimirbar, sein Schmelzpunkt liegt bei 110—112°, welche Temperatur auch für die durch Sublimation erhaltenen Krystalle gilt.

Die Ausbeute an Dibromresorcin nach der vorher angeführten Darstellungsweise war aber ziemlich gering und um dieselbe zu verbessern, wurde nun Brom in grösserer Menge angewendet. Beim Zusammenbringen von Resorcin und Brom in dem Gewichtsverhältnisse, wie es der Gleichung $C_6H_6O_2 + 4Br = C_6H_4Br_2O_2 + 2BrH$ entspricht, erfolgt schon theilweise Bildung von Tribromresorcin; gibt man aber bei gut gekühltem Reactionsgefässe und bei Verwendung reichlicher Mengen von Schwefelkohlenstoff Brom in etwas geringerer Menge zu, nämlich so lange, als noch rasch Entfärbung eintritt, so verläuft der Process glatter und nach dem raschen Abfiltriren des unzersetzt gebliebenen Resorcins scheidet sich das Dibromresorcin reichlich aus der Flüssigkeit aus. Hiebei erwies es sich als vortheilhaft, nicht zu grosse Mengen von Resorcin auf einmal zu verarbeiten.

Nach dieser Versuchsabänderung kam die Ausbeute an Dibromresorcin der theoretisch verlangten ziemlich nahe. Auch bei Verwendung von Eisessig an Stelle von Schwefelkohlenstoff wurde dasselbe Product erhalten, jedoch ist letzteres Lösungsmittel entschieden vorzuziehen.

Versuche aus dem Dibromresorcin zu gut charakterisirten Abkömmlingen zu gelangen, scheiterten wie beim Monobromresorcin, wie sich überhaupt das erstere dem letzteren in vieler Beziehung analog verhielt. So lieferte die Substanz in wässeriger Lösung mit doppeltkohlensaurem Kali unter Zusatz von Zinnchlorür gekocht, α-Dioxybenzoesäure, Säuren und Alkalien lösen beim Kochen, selbst wenn sie nur in geringer Menge vorhanden sind, Brom aus, wie auch Wasser im zugeschmolzenen Glasrohre bei einer Temperatur von 200° in ähnlicher Weise einwirkt.

Das hier besprochene, direct erzeugte Dibromresorcin unterscheidet sich von den bereits bekannten, dem α-Dibromresorcin,[1]) dargestellt aus dem Eosin und dem β-Dibromresorcin,[2]) gewonnen aus der Dibrom-α-Dioxybenzoesäure, durch seinen höheren Schmelzpunkt, seine rein blaue, erst nach längerer Zeit verschwindende Eisenreaction, wie auch durch seine leichtere Löslichkeit in Wasser.

Bei dieser Gelegenheit habe ich auch die beiden oben erwähnten auf indirectem Wege gewonnenen Dibromresorcine nochmals dargestellt und genau verglichen, wobei sich ihre vollständige Übereinstimmung in den qualitativen Eigenschaften bis auf den Schmelzpunkt (α-Dibromresorcin schmilzt bei 92—93°, β-Dibromresorcin bei 83—85°) ergab. Sublimirt man jedoch beide Substanzen im Kohlensäurestrom und vergleicht die Schmelzpunkte der Sublimate miteinander, so stellt sich nur mehr ein Unterschied von 1—2° heraus, was auf die Möglichkeit deutet, dass diese beiden Körper identisch sind.

---

[1] Hofmann, Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft 1875, S. 64 und Baeyer, Ann. der Chemie 183. Bd., S. 57.

[2] Zehenter, Monatshefte f. Chemie, Jahrg. 1881, 479.

Spectraluntersuchungen über die Energie der Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

(Mit 1 Tafel.)

Von **Julian Schramm** und **Ignaz Zakrzewski.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1887.)

Nachdem der eine von uns bewiesen hatte, dass bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Kohlenwasserstoffe das Sonnenlicht einen wesentlichen Einfluss ausübt und nicht nur die Substitution der Wasserstoffatome befördert, sondern auch den chemischen Ort beeinflusst, an welchem dieselbe erfolgt,[1] war es von Interesse, den Verlauf dieser Reactionen in den verschiedenen Theilen des Sonnenspectrums zu untersuchen, um eine nähere Einsicht in das Wesen derselben zu gewinnen. Wiewohl wir aber, gestützt auf unsere bis nunzu ausgeführten Versuche, nur wenige Fragen aus diesem Gebiete der Forschung beantworten können, und die Einwirkung von Chlor unter diesen Umständen noch nicht untersucht haben, so haben wir doch den Entschluss gefasst, einige mit Brom erzielte Resultate zu veröffentlichen, da wir wegen Trennung unseres Arbeitsortes die Versuche auf einige Zeit einstellen müssen.

Es dürfte nicht überflüssig sein, wenn wir vor Allem die diesen Gegenstand betreffenden Thatsachen hier in möglichster Kürze gegenwärtig halten.

Die bis jetzt von verschiedenen Forschern ausgeführten Untersuchungen über den Einfluss der einzelnen Theile des Sonnenspectrums auf chemische Reactionen beziehen sich auf das Chlorknallgas, das Chlorwasser, die Silbersalze und auf die Assimilation des Kohlenstoffs durch die grünen Pflanzentheile.

[1] Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 18. 350, 606, 1272; Bd. 19. 212. Ferner d. Monatshefte Bd. VIII. 388.

Die Einwirkung auf Chlorknallgas hatte bereits Draper zu actinometrischen Zwecken benutzt und fand mit Hilfe seines Tithonometers,[1] dass das Maximum der Einwirkung im Blau-Indigo und im Indigo liegt, wobei es gegen Ultraviolett langsam abnimmt und sehr schnell gegen Roth. Bunsen und Roscoe haben die mit ihrem Actinometer erzielten Resultate graphisch dargestellt[2] und fanden bei Benutzung von Quarzprismen und -Linsen das Maximum bei $^1/_5$ *GH* bis *H*, und bei der Linie *J* des Spectrums. Zugleich haben sie auch bewiesen, dass das Licht, welches durch eine genügend dicke Chlorschichte hindurchgegangen ist, keine Einwirkung auf Chlorknallgas mehr ausübt. Nach Morren[3] und Gernez[4] enthält aber dieses Licht keine blauen und violetten Strahlen mehr, da dieselben von Chlor vollständig absorbirt werden. Nach den angeführten Untersuchungen unterliegt es also keinem Zweifel, dass das Maximum der Einwirkung auf Chlorknallgas im blauen und violetten Theile des Spectrums liegt und dass diese Wirkung eben durch diese Strahlen hervorgebracht wird, welche von Chlor absorbirt werden. Ganz dieselben Beziehungen gelten auch für die Einwirkung des Lichtes auf Chlorwasser, da auch dieses im Blau und Violett am stärksten zersetzt wird.

Auf die überaus zahlreichen Versuche, welche mit den Silbersalzen theils zu praktischen Zwecken, theils in wissenschaftlicher Richtung angestellt waren, ist hier nicht der Ort näher einzugehen. Alle haben zur Grundlage die bereits von Scheele constatirte fundamentale Thatsache, dass die Wirkung im violetten Theile des Spectrums am frühesten beginnt und sich am kräftigsten entwickelt.[5] Dass dabei nur das Licht und nicht die Wärme die Wirkung ausübt, wurde schon von J. H. Schultze, dem Entdecker der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze, durch besondere Versuche festgestellt.

---

[1] Phil. Mag. (3) 23, 401. 1843.

[2] Pogg. Ann. 108, 270.

[3] Compt. rend. 1869, T. 68, p. 376.

[4] Compt. rend. 1872, T. 74, p. 660.

[5] Freilich gilt dies nur für reine Haloidsalze des Silbers, da bei Anwendung von Sensibilatoren, wie es die schönen Arbeiten von Vogel und Eder beweisen, die Verhältnisse verwickelter werden.

Gegenüber den angeführten Thatsachen stehen bis nunzu einigermassen vereinzelt die Beobachtungen über die Assimilation des Kohlenstoffes durch die grünen Pflanzentheile, deren jedenfalls complicirter Vorgang seiner Natur nach bis jetzt unbekannt ist. Nachdem Sennebier und Ingenhous in den letzten Decennien des vorigen Jahrhunderts gleichzeitig die Entdeckung gemacht hatten, dass die Kohlensäure durch die grünen Pflanzentheile unter Abscheidung von Sauerstoff zersetzt wird, und dass diese Zersetzung ausschliesslich am Lichte erfolgt, liess Daubeny[1] die Pflanzen hinter verschiedenfarbigem Glase wachsen und fand, das nächst dem weissen das gelbe Licht am günstigsten war, während das blaue nur eine geringe Wirkung hatte. Schon dieser Versuch widersprach der Annahme, dass ausschliesslich die brechbarsten Lichtarten chemisch wirksam sind, und Draper hatte in dieser Hinsicht jeden Zweifel durch Anwendung des Spectrums beseitigt. Er fand durch zweckmässig angeordnete Versuche,[2] dass das Maximum der Wirkung bei der Zersetzung der Kohlensäure durch grüne Pflanzentheile im Gelb und Grün liegt und hernach im Orange; dass die blauen und rothen Strahlen dabei sehr wenig thätig sind, und dass in dem indigofarbenen und violetten Theile des Spectrums gar keine Wirkung mehr stattfindet. Diese Thatsachen wurden später von Cloëz und Gratiolet, von Sachs, Pfeffer und anderen bestätigt. Der letzte von den genannten Forschern hatte ausserdem seine Messungen der Assimilationsenergie in dem spectral zerlegten Lichte graphisch dargestellt[3] und fand, dass die Curve der Assimilationsthätigkeit mit derjenigen der optischen Helligkeit einen übereinstimmenden Gang hat. Dass die Zersetzung der Kohlensäure durch die grünen Pflanzentheile nur durch das Licht und nicht durch die dunkle strahlende Wärme bewirkt wird, hatte schon Sennebier bewiesen.

Die Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe unter dem Einflusse des Lichtes glaubten wir zu der Reihe photochemischer Vorgänge zählen zu können, für welche die

---

[1] Phil. trans. 1836. 149.

[2] Phil. Mag. (3) 23, 161. 1843.

[3] Arb. d. bot. Inst. in Würzburg. I, 1. 1872.

Bildung von Chlorwasserstoff aus Chlorknallgas als typisch zu betrachten ist. Wie bei Chlorknallgas, haben wir also auch hier in dem spectral zerlegten Lichte das Maximum der Wirkung im Blau und Violett erwartet. Merkwürdiger Weise ist dies aber nicht der Fall. Schon bei Anwendung farbiger Gläser kann man sich leicht überzeugen, dass diese Einwirkung hinter einem gelben und grünen Glase ziemlich schnell von Statten geht, dagegen sehr langsam hinter einem blauen Glase, dass also hier die sogenannten chemischen Strahlen nur eine geringe Wirkung ausüben. Viel besser treten aber diese Beziehungen bei Anwendung des spectral zerlegten Lichtes hervor. Wir lassen nun die Beschreibung der Anordnung unserer Versuche und die zahlenmässige Feststellung der vorhandenen Unterschiede folgen.

Ein Bündel Sonnenstrahlen fiel, reflectirt von dem Glasspiegel eines Heliostaten, durch einen verticalen Spalt auf eine Sammellinse von ungefähr 1·5 Met. Brennweite und, durch diese schwach convergirend gemacht, auf ein mit Schwefelkohlenstoff gefülltes Glashohlprisma, dessen brechender Winkel 50° betrug. Das Spectrum, in dem die bemerkbareren Frauenhofer'schen Linien deutlich zu sehen waren, wurde in einer Länge über 30 Ctm. auf einem Schirm aufgefangen, auf welchem kleine Probegläschen von 0·4 Ctm. innerem Durchmesser befestigt waren. Zu unseren ersten Versuchen haben wir eine grössere Anzahl von Probegläschen nicht nur auf die ganze Strecke des sichtbaren Spectrums, sondern auch auf den ultrarothen und ultravioletten Theil desselben vertheilt. Da uns aber die Erfahrung belehrte, dass jenseits der Frauenhofer'schen Linie *B* in dem dunkelrothen und ultrarothen Theile des Spectrums auch nach stundenlangem Belichten keine Spur von Entfärbung zu bemerken war, und dass von *G* an die Curve der Reactionsgeschwindigkeit sich fast assymptotisch der Abcissenaxe näherte, beschränkten wir uns bei weiteren Versuchen nur auf die Strecke von *B* bis unweit *H*, auf welcher wir neun Gläschen in nahezu gleichen Abständen befestigten. Die abgewogene Quantität des zu untersuchenden Kohlenwasserstoffes wurde nun mit einigen Tropfen von Brom bei schwachem Gaslichte gefärbt und zu gleichen Theilen über alle Probegläschen vertheilt, wobei ein kleiner Rest der Flüssigkeit immer im Kölbchen als Controle über den mög-

lichen Verlauf der Reaction ausserhalb des Spectrums beibehalten wurde. Die Zeit des Anfanges der Belichtung wurde notirt und der Verlauf der Entfärbung der Flüssigkeit in den einzelnen Probegläschen bis zum vollständigen Verschwinden des Broms sorgfältig beobachtet. In den Theilen des Spectrums, welche von Brom stark absorbirt werden, also etwa von *E* an, bietet diese Beobachtung keine Schwierigkeit dar, da die hellroth gefärbte und durchsichtige Flüssigkeit in denselben fast schwarz und undurchsichtig erscheint. Auch die letzten Spuren von Brom sind dabei noch als kleine rothbraune in der Flüssigkeit schwebende Wölkchen bemerkbar. Dagegen erfordert das Verfolgen der Entfärbung in dem weniger brechbaren Theile des Spectrums mehr Aufmerksamkeit und Übung, es ist sogar nothwendig, die dort befindlichen Probegläschen von Zeit zu Zeit bei schwachem Gaslichte zu beobachten, um das Ende der Reaction genau zu bestimmen.

Wir haben auf die genannte Weise die Einwirkung von Brom auf Toluol, Etylbenzol und Metaxylol untersucht.

Toluol.

Mit diesem Kohlenwasserstoffe haben wir 17 Versuche angestellt und alle gaben im Allgemeinen übereinstimmende Resultate. Zahlenmässige Angaben über vier letzte Versuche lassen wir hier folgen.

Der erste und zweite Versuch wurden am 30. October 1886 zwischen 10 und 12 Uhr, der dritte und vierte am 31. October 1886 zwischen 10·5 und 12 Uhr angestellt. Der Himmel schien während der drei ersten Versuche gleichmässig hell und heiter, während des vierten war er etwas matt und verschleiert. Die Temperatur der Zimmerluft war während aller Versuche fast constant und betrug 17·8—19° C. Der Barometerstand betrug während der zwei ersten Versuche 753 Mm., während der zwei letzten 748 Mm. Der Dampfdruck 3·5, respective 4·9 Mm. Der Spalt des Heliostaten war 5 Mm. breit. Zum ersten Versuche verbrauchten wir 27 Grm. Toluol, zum zweiten, dritten und vierten je 21 Grm., jedesmal mit fünf Tropfen Brom angefärbt. In der nachstehenden Tafel I bedeuten die laufenden Zahlen der ersten Columne die neun Probestellen im Spectrum (deren Lage

aus Fig. 1 ersichtlich ist) und t in den einzelnen Versuchen die Reactionsdauer in Minuten.

Tafel I.

Probest.	Versuch I		Versuch II		Versuch III		Versuch IV	
	t	$\frac{500}{t}$	t	$\frac{500}{t}$	t	$\frac{500}{t}$	t	$\frac{500}{t}$
1	∞	0·0	∞	0·0	∞	0·0	∞	0·0
2	31·0	16·0	45·0	11·1	31·0	16·4	19·0	26·3
3	15·0	33·3	15·5	32·2	11·0	45·4	6·0	83·3
4	15·5	32·2	17·0	29·4	10·0	50·0	6·0	83·3
5	16·5	30·3	18·0	27·8	12·0	41·6	6·0	83·3
6	17·0	29·4	25·0	20·0	15·0	33·3	8·0	62·5
7	19·0	26·3	29·0	17·2	17·0	29·4	10·0	50·0
8	27·0	18·5	40·0	12·5	27·0	18·5	14·0	35·7
9	42·0	11·9	55·0	9·1	33·0	15·1	16·0	31·2

Der zur Controle ausserhalb des Spectrums gehaltene Theil der Flüssigkeit zeigte zu Ende der Versuche keine Spur von Entfärbung.

In der Fig. 1 sind die Beziehungen zwischen dem Einflusse der einzelnen Theile des Spectrums bei den erwähnten vier Versuchen graphisch dargestellt. Als Abscissenaxe dient hier das prismatische Spectrum, worin die laufenden Zahlen die Probestellen bedeuten, die Ordinaten bilden die 500-fachen Reciprocitäten der Reactionsdauer in Minuten als Millimeter angebracht.

Etylbenzol.

Neun Versuche, welche wir mit diesem Kohlenwasserstoffe angestellt haben, gaben im Allgemeinen ebenfalls übereinstimmende Resultate. Die beigefügte Tafel II enthält unter t die Reactionsdauer in den einzelnen Theilen des Spectrums aus den letzten vier Versuchen, von denen der erste und zweite am 1. November 1886 zwischen 10·5 und 12·25 Uhr, der dritte und vierte am 3. November zwischen 10·75 und 11·25 Uhr angestellt waren. Der Himmel schien während aller Versuche gleichmässig

hell. Die Temperatur der Zimmerluft betrug 18—20° C, der Barometerstand während der ersten zwei Versuche 745·5 Mm. während der zwei letzten 750·3 Mm. der Dampfdruck 4·9 resp. 3·8 Mm. Die Breite des Heliostatenspaltes betrug beim ersten Versuche 1·5 Mm. bei den drei letzten 5 Mm. Zu allen vier Versuchen verbrauchten wir je 7 Gr. Etylbenzol, jedesmal mit zwei Tropfen Brom angefärbt.

Tafel II.

Probest.	Versuch I		Versuch II		Versuch III		Versuch IV	
	t	$\frac{500}{t}$	t	$\frac{500}{t}$		$\frac{100}{t}$	t	$\frac{100}{t}$
1	∞	0·0	∞	0·0	∞	0·0	∞	0·0
2	28·0	17·8	39·0	12·8	5·0	20·0	2·82	35·4
3	20·0	25·0	16·0	25·2	5·25	44·4	1·25	80·0
4	20·0	25·0	12·0	41·7	2·0	50·0	1·25	80·0
5	20·5	24·4	13·0	38·4	2·3	46·0	1·70	58·8
6	23·5	21·2	15·0	33·3	2·5	40·0	1·80	55·5
7	26·0	19·4	21·0	23·8	2·75	36·3	2·25	44·4
8	28·5	17·5	32·0	15·6	3·0	33·3	2·50	40·0
9	32·0	15·6	40·0	12·5	3·5	27·1	2·82	35·4

Der zur Controle ausserhalb des Spectrums gehaltene Theil der Flüssigkeit zeigte auch hier zu Ende der Versuche keine Spur von Entfärbung.

In der zweiten Columne des dritten und vierten Versuches führen wir anstatt der fünfhundertfachen Reciprocität der Reactionsdauer nur die hundertfache an. Wie nämlich aus der Fig. 2 zu ersehen ist, ging bei denselben die Reaction so schnell von Statten, dass die entsprechenden Curven auch ohnedem weit über die zwei ersten hervorragen.

Metaxylol.

Mit diesem Kohlenwasserstoffe haben wir im Mai 1886 mehrere Versuche angestellt. Weil dieselben zu den ersten

unserer Versuche gehören und nur probeweise angestellt waren, war ihre Anordnung noch nicht so constant, wie bei den späteren. Die Quantität des zu den einzelnen Versuchen angewendeten Kohlenwasserstoffes und der Bromtropfen sind nicht notirt worden. In Tafel III und Fig. 3 theilen wir die Resultate zweier von diesen Versuchen mit, um einen Beweis zu liefern, dass auch bei diesem Kohlenwasserstoffe mit zwei Seitenketten der Einfluss der einzelnen Theile des Spectrums der nämliche ist, wie bei Toluol und Etylbenzol.

Tafel III.

Probest.	Versuch I		Versuch II	
	t	$\frac{500}{t}$	t	$\frac{500}{t}$
1	∞	0·0	∞	0·0
2	28·0	16·4	14·0	35·7
3	5·0	100·0	5·0	100·0
4	6·0	83·3	5·0	100·0
5	8·0	62·5	8·5	58·8
6	14·0	35·7	17·0	29·4
7	22·0	22·7	26·0	19·2
8	29·0	17·0	33·0	15·1
9	—	—	40·0	12·5

Aus allen den angeführten Untersuchungen folgt, dass das Maximum der Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe in dem gelben und gelbgrünen Theile des prismatischen Sonnenspectrums liegt, wobei es gegen Violett viel langsamer abnimmt als gegen Roth. Die blauen und violetten Strahlen üben nur einen ganz geringen Einfluss aus und die dunkelrothen gar keinen. Alle Reactionscurven besitzen den nämlich Charakter, wie die von Pfeffer gegebene Curve der Assimilationsenergie des Kohlenstoffes durch die grünen Pflanzentheile und zeigen auch einen ziemlich übereinstimmenden Gang mit der Curve der Lichtintensität im Spectrum. Freilich ist der

Charakter unserer Messungen ein individueller, wir haben nämlich die Untersuchungen nicht mit einem normalen Sonnenspectrum ausführen können, weil unser Interferenzgitter ein für diesen Zweck zu schwaches Spectrum lieferte. In diesem Falle würden nämlich in Folge der gleichmässigen Vertheilung der Energie im Spectrum unsere Reactionscurven langsamer gegen Roth abnehmen und ihre Maxima sich mehr nach der Seite der schnellen Schwingungen ausdehnen, aber ganz dieselben Veränderungen würde unzweifelhaft auch die von Pfeffer gegebene Curve der Assimilationsenergie der Pflanzen erleiden. Ausser dem Maximum zwischen *D* und *E* ist noch eine auffallende Convexität in der Umgebung von *F* bemerkbar. Dass dieselbe nicht etwa von Beobachtungsfehlern herrührt, beweist schon der Umstand, dass sie bei allen Curven wiederkehrt. Wir bringen hier in Erinnerung, dass auch bei der graphischen Darstellung der Untersuchungen von Bunsen und Roscoe über Chlorknallgas neben dem Maximum zwischen *G* und *H* noch ein anderes kleineres bei I sehr deutlich hervortritt.

Es ist merkwürdig, dass manchmal bei einem und demselben Kohlenwasserstoffe die Einwirkung so schnell von Statten geht, dass die entsprechende Reactionscurve weit über die anderen hervorragt. Besonders auffallend ist dies beim vierten Versuche mit Toluol und beim dritten und vierten mit Etylbenzol. Die Erscheinung liess sich durch keine von der Anordnung unserer Versuche abhängige Umstände deuten.[1]) Dass dieselbe von den übrigens ganz geringen Schwankungen der Temperatur der Zimmerluft unabhängig war, haben wir durch zwei Reihen besonderer Versuche festgestellt, bei denen wir ziemlich grosse Unterschiede der Temperatur herstellten. Wir haben nämlich die Probegläschen mit Toluol und Brom in einem langen und schmalen gläsernen Wasserbade befestigt, dessen Temperatur in der einen Reihe von Versuchen bei 3—4° C, und in der anderen bei 50—60° C, gehalten wurde, und unter sonst gleichen Umständen fanden wir keine sehr bedeutenden Unterschiede in der Reactions-

[1] Es schien uns zwar, dass vorhergehendes Aufbewahren des Kohlenwasserstoffes durch längere Zeit im Dunklen die Reaction beschleunigt, indess fehlen uns so genaue Beobachtungen, um in der Hinsicht Sicherheit gewinnen zu können.

dauer. Es ist zu bemerken, dass in den beiden Reihen von Versuchen auch der Charakter der Reactionscurven unverändert blieb, sie zeigten nämlich immer ein Maximum zwischen *D* und *E*, und eine hervortretende Convexität in der Umgebung von *F*. Wahrscheinlich ist die Ursache der Erscheinung in der während der einzelnen Versuche verschiedenen Intensität des Sonnenlichtes zu suchen, leider fehlten uns aber gänzlich Apparate, derer wir uns zur gleichzeitigen Bestimmung derselben bedienen könnten.

Vergleicht man den Gang der Reactionscurven bei den angeführten Versuchen mit dem Absorptionsspectrum des Bromdampfes, so sieht man, dass die Einwirkung eben durch diese Strahlen ausgeübt wird, welche von Brom absorbirt werden. Jenseits der Linie *B* im dunkelrothen Theile des Spectrums, welcher von Brom nicht absorbirt wird, bemerkt man nämlich auch nach stundenlangem Belichten keine Spur von Einwirkung, ebenso wie bei vollkommenem Abschluss des Lichtes. Das Maximum der Wirkung wird aber nicht von diesen Wellen ausgeübt, welche von Brom am vollständigsten absorbirt werden. Von den zahlreichen Linien, welche das Absorptionsspectrum des Bromdampfes zeigt, treten nämlich nach Beobachtungen früherer Forscher die Linien im Grünblau und Blau viel deutlicher hervor, als im Gelbgrün und Orange, und bei Anwendung kleiner Spectralapparate mit schwacher Dispersion bemerkt man sogar nur eine einseitige Auslöschung des Lichtes im Blau und Violett. Die Ursache dieser Erscheinung liegt also in den verschiedenen Beziehungen zwischen der optischen und der chemischen Extinction, indem der chemisch verbrauchte Antheil des durch Brom absorbierten Lichtes unabhängig ist von der Stärke der Absorption in den einzelnen Theilen des Spectrums. Die Resultate unserer Versuche stehen also in dieser Hinsicht im Einklang mit den Beobachtungen früherer Forscher. Es hatte nämlich schon Draper bewiesen, dass die Hauptarbeit bei der Assimilation des Kohlenstoffs durch die grünen Pflanzentheile nicht vom rothen Lichte des Spectrums geleistet wird, wiewohl die alkoholischen und ätherischen Lösungen des Chlorophyllfarbstoffes gerade in diesem Theile des Spectrums sehr scharfe und dunkle Absorptionsbänder zeigen. Auch Jodsilber zeigt neben *G* ein

ausgeprägtes Maximum der Lichtwirkung, während gerade an dieser Stelle die optische Absorption nur gering ist.

Schliesslich wollen wir noch den Vorgang der Energieänderung bei den von uns untersuchten photochemischen Reactionen, sowie die wahrscheinliche Deutung der letzteren in Betracht ziehen. Es hatte bereits der eine von uns angegeben, dass bei der Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe unter der Mitwirkung des Lichtes sehr viel Wärme frei wird, dass also der Vorgang der Substitution der Wasserstoffatome in den Seitenketten dieser Kohlenwasserstoffe durch Brom unter starker Energieentbindung stattfindet. Aber ebenso wie bei der Umsetzung von Chlorknallgas in Chlorwasserstoff unter dem Einflusse des Lichtes, ist auch hier der Vorgang der Wärmeentbindung nur ein secundärer und rührt ausschliesslich von der vorhandenen chemischen Energie zwischen Brom und Wasserstoff. Die von den Sonnenstrahlen in der verhältnissmässig kurzen Zeit der Reactionsdauer gespendete Energie ist nämlich im Verhältnisse zu der bei der Einwirkung entwickelten Wärmemenge nur sehr klein, und leistet nur insoferne Arbeit, als sie die Brommoleküle in einen zu der erwähnten Einwirkung erforderlichen labilen Zustand versetzt. Die erste Ursache der Wirkung des Lichtes ist also auch hier Energieaufnahme. Und ebenso wie Chlorknallgas bei Abschluss des Lichtes sich erst dann in Chlorwasserstoff umsetzt, wenn die Chlormoleküle durch entsprechende Erhöhung ihrer Temperatur in den erforderlichen labilen Zustand versetzt werden, ebenso erfolgt auch bei Abschluss des Lichtes die Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe in derselben Richtung wie unter Mitwirkung der Sonnenstrahlen erst in der Siedetemperatur der Kohlenwasserstoffe, entsprechend dem Beilstein'schen Reactionsprincip.

J. Schramm u. J. Zakrzewski: Grafische Darstellung der Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe im Sonnenspectrum.

Fig. 1.
Toluol.

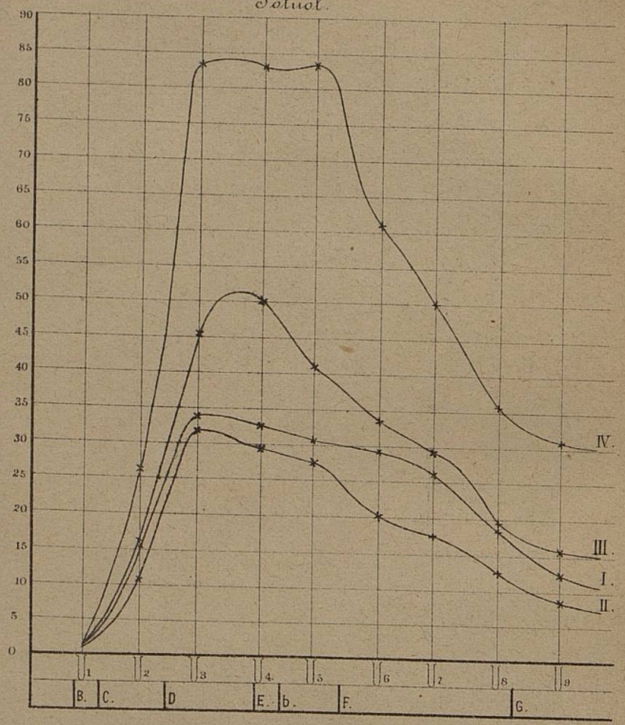


Fig. 2.
Etylbenzol.

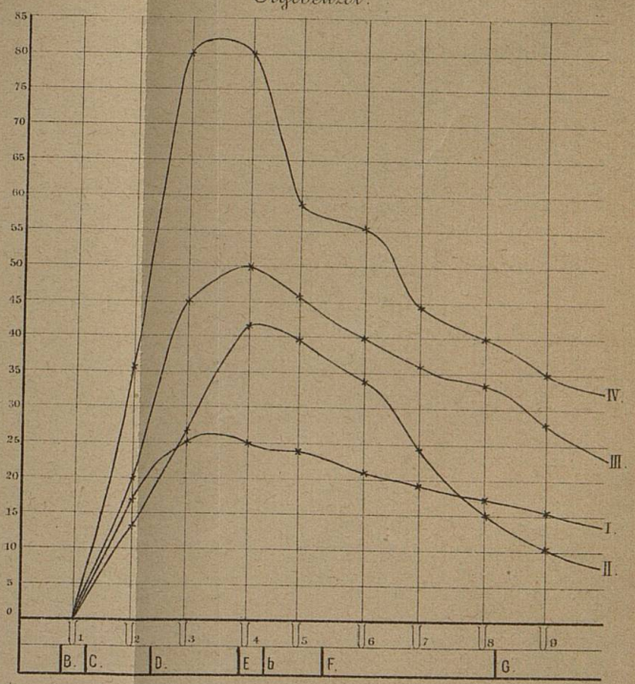
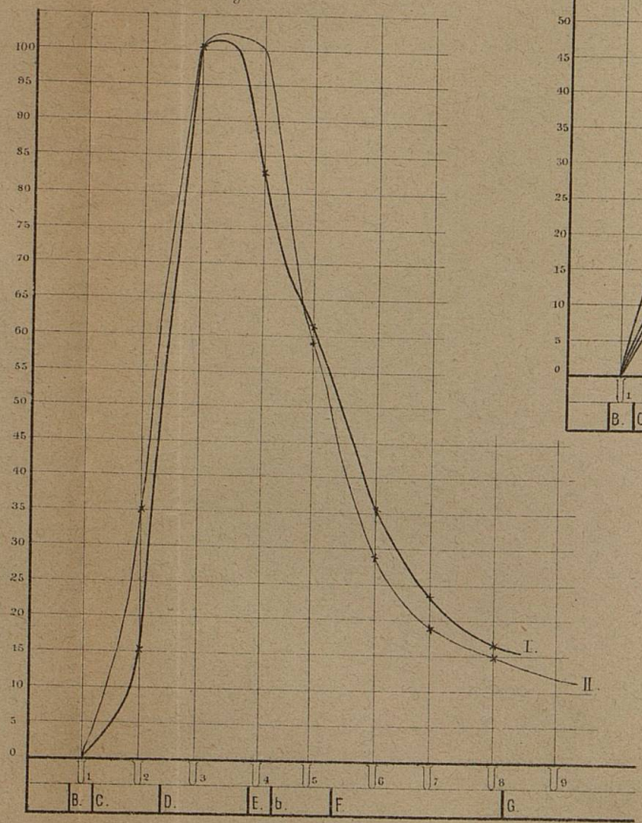


Fig. 3.
Metaxylol.



Autor del. Ph. Lith. v. J. Barth, Wien.

Sitzungsb. d. kais. Akad. d. Wiss. math. naturw. Classe XCVI. Bd. II. Abth. 1887.

Druck v. J. Barth, Wien.

Über die Synthese von Oxychinolincarbonsäuren.

Von **E. Lippmann** und **F. Fleissner.**

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Herrn Professors E. Lippmann in Wien.)

II. Mittheilung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1887.)

Unter obigem Titel[1] haben wir die Darstellung einer Oxychinolincarbonsäure beschrieben, welche durch Kochen einer alkoholischen Kalilösung mit Orthooxychinolin und CCl_4 erhalten wurde. Die auf diese Weise gewonnene Oxycarbonsäure zeigte in ihrem Habitus wie in ihren Salzen Ähnlichkeit mit der von Weidel[2] beschriebenen α-Oxycinchoninsäure, unterscheidet sich von derselben durch ihren bei 280° C. liegenden Schmelzpunkt, der eigentlich als Zersetzungspunkt aufzufassen ist, wie durch ihr Verhalten bei der Oxydation, indem diese keine Pyridintricarbonsäure, sondern eine Dicarbonsäure liefert, deren Eigenschaften, Schmelzpunkt, Salze etc. beschrieben wurden.

Endlich ist unsere Säure ebenfalls isomer mit der jüngst von Schmitt und Engelmann[3] beschriebenen, durch Erhitzen von Orthooxychinolinkalium mit flüssiger Kohlensäure erhaltenen Carbonsäure. Da wir wiederholt Gelegenheit hatten, grössere Mengen der Carbonsäure zu bereiten, so fanden wir die Ausbeute günstiger, wenn die früher von uns angegebene Menge von Kalihydrat vermehrt wird. Als das günstigste Verhältniss fanden wir, dass man 40 Grm. Oxychinolin (Ortho), 130 Grm. aus Alkohol gereinigtes Ätzkali, 100 Grm. H_2O und 50 Grm. Vierfachchlorkohlenstoff mengt, dann so viel Weingeist hinzufügt, dass man eine homogene Lösung erhält, die sich selbst überlassen wird,

[1] Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 19 B. 2467.

[2] Weidel und Cobenzl, M. f. Chem. I. 844—855.

[3] Ber. 20, 1217.

bis die stürmische Reaction vorübergegangen, um schliesslich 7 Stunden am Wasserbade mit Rückflusskühler gekocht zu werden. Man erhält 10 Grm., das ist 25% des angewendeten Phenols an vollkommen reiner Säure. Längeres Kochen ändert nichts mehr an dieser Ausbeute. Bei der Reinigung verfährt man, wie bereits angegeben, dass man zunächst nach partieller Destillation des Weingeistes wie Chlorkohlenstoffes die alkalische Lösung mit Essigsäure versetzt, dieselbe einige Zeit stehen lässt, den rothbraunen Niederschlag absaugt und mit heissem Wasser wascht. Der so erhaltene rothbraune Rückstand wird mit einer sehr verdünnten Ammonlösung extrahirt, das Filtrat mit Essigsäure, bis letztere vorwaltet, versetzt und filtrirt. Man erhält einen rothgelben Niederschlag, der in verdünnter HCl gelöst und mit concentrirter Säure gefällt wird. Das Chlorhydrat wird neuerdings in H_2O gelöst, mit NH_3 versetzt, bis die Lösung ammoniakalisch reagirt, nöthigenfalls wieder filtrirt, dann mit Essigsäure angesäuert. Geschieht dies in der Siedhitze, so bleibt eine verdünnte heisse Lösung zuerst einen Augenblick klar, alsbald bemerkt man die Bildung von zu Sternen gruppirten Prismen. Die so erhaltene Säure zeigt mit Eisenchloridlösung lebhafte Grünfärbung und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln Wasser, Alkohol, Äther schwer, in Benzol und Petroleumäther unlöslich, auch in Eisessig kaum löslich. Ihre Lösung reagirt nicht auf Lakmuspapier, gibt mit essigsaurem Kupfer einen grünen flockigen, mit Quecksilberchlorid einen gelben flockigen, in Essigsäure löslichen, im heissen Wasser unlöslichen Niederschlag. Die Analysen des saueren Silbersalzes wie des basischen Baryumsalzes dieser beiden für diese Oxychinolincarbonsäure charakteristischen Salze wurden früher bereits mitgetheilt. Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich. Als wir die Säure zur Gewinnung ihres Äthers mit gewogenen Mengen Ätzkali, Alkohol und Äthyljodid in ein Rohr einschlossen und auf 100° C. erhitzten, beobachteten wir die Rückbildung von Orthooxychinolin, welche wohl auf die Einwirkung von Kalihydrat zurückzuführen ist.

Oxydation. Dieselbe ist, wie ebenfalls früher mitgetheilt wurde, mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ausgeführt worden. Das von Braunstein getrennte Filtrat wurde mit Bleiessig in das Bleisalz überführt, dieses wurde in H_2O suspendirt,

mit H_2S entbleit und die von Schwefelblei filtrirte Lösung eingedampft. Man erhielt eine Pyridindicarbonsäure vom Schmelzpunkte 234—235° C., die, wie eine nähere Untersuchung zeigte, bereits bei 140° C. beinahe 1 Molecül CO_2 verliert; dieses immerhin auffallende Verhalten wurde von Hoogewerff und van Dorp an der Chinolinsäure beobachtet, so dass bei 160° C. die Zersetzung vollendet ist. Nach den Versuchen von Skraup schmilzt die Chinolinsäure bei 231° C. und gibt mit Eisenvitriollösung eine blutrothe Färbung mit Silbernitrat ein amorphes, beim Stehen krystallinisch werdendes Silbersalz.

0·714 Grm. Chinolinsäure verloren bei 140° C., längere Zeit erhitzt, 0·209 Grm.

Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N(COOH)_2$
CO_2... 29·28	32·6

Vergleichende Versuche mit der nach Skraup aus Chinolin dargestellten Chinolinsäure zeigten, dass der Zersetzungspunkt dieser Säure bei 140° C. liegt, und dass bei 160° C. die Abspaltung von CO_2 vollendet ist.

Die beim Erhitzen erhaltene Monocarbonsäure wurde durch ihren Schmelzpunkt 231° C., ihre Analyse, sowie ihre übrigen Eigenschaften als Nicotinsäure erkannt.

Chinolinsaures Silber. Käsiger, weisser, lichtbeständiger, nach kurzer Zeit bereits in der Kälte krystallinisch werdender Niederschlag.

0·3328 Grm. gaben geglüht 0·1878 Grm. Silber.

Gefunden	Berechnet für $C_7H_3Ag_2NO_4$
Ag... 56·43	56·69

Saures Kaliumsalz. Dasselbe ist bereits von Hoogewerff und van Dorp, sowie später von Skraup analysirt worden und eignete sich vorzüglich zur Identificirung unserer Säure mit Chinolinsäure, da Professor v. Lang es auch krystallographisch untersucht hatte.

Professor A. Schrauf war so freundlich, die ihm übergebenen Krystalle zu messen und theilt uns hierüber Folgendes mit:

„Triclin. Säulenförmige Krystalle mit vorherrschendem (110) (010) (100), untergeordnetem (001). Ausgezeichnet spaltbar nach (001). (110) an allen Krystallen rauh und wellig.“

(010) (001) = 75° 7′ (010) (110) = 37° circa
(100) (010) = 70° 26′ (001) (110) = 60° circa
(100) (001) = 56° 35′

„Auf Spaltblättchen ist eine der Hauptschwingungsrichtung 18° gegen die Kante 001/010, die zweite nahe senkrecht zur Kante 001/100 orientirt. Die nach (110) plattenförmigen Krystalle haben die Schwingungsrichtungen ungefähr parallel den Diagonalen der natürlichen Fläche (110) orientirt.“ Dieses Kaliumsalz wurde dargestellt, indem man die freie Säure mit einer Kalilösung von bekanntem Gehalt versetzte.

Herr Prof. v. Lang theilt über die Messungen der Krystalle des sauern chinolinsauren Kaliums Folgendes mit:

Krystallsystem: triklinisch; beobachtete Flächen: (001) (010) (100) 110).

Normalenwinkel:

010.001 = 73° 50′
100.010 = 69° 40′
100.001 = 56° 0′

Die Krystalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Fläche (010). (M. f. Chem., II., 1881, S. 150.)

I. 0·2595 Grm. wasserfreier, bei 110° C. getrockneter Substanz gaben, mit Schwefelsäure eingedampft, geglüht 0·1108 Kaliumsulfat.

II. 0·306 Grm. Substanz verloren bei 110° C. 0·465 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4KaNO_4$
Ka....	19·14	19·06
H_2O...	15·19	14·95

Nicotinsäure. Dieselbe war, wie oben erwähnt, durch Erhitzen der Chinolinsäure auf 160° C. Umkrystallisiren erhalten worden. Das Platinsalz wurde in prächtig orangerothen Krystallen

erhalten. Dasselbe war in jeder Beziehung identisch mit dem von Weidel beschriebenen Cloroplatinat.

0·1563 Grm. lufttrockener Krystalle gaben geglüht 0·0443 Grm. Platin.

Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5NO_2HCl)_2\,PtCl_4+2H_2O$
Pt ... 28·34	28·11

Dasselbe Salz wurde bei 110° C. getrocknet.

0·3845 Grm. wasserfreier Substanz gaben geglüht 0·1145 Grm. Platin.

Gefunden	Berechnet für $[C_6H_5NO_2HCl]_2PtCl_4$
Pt ... 29·77	29·98

Die durch Oxydation erhaltene Pyridindicarbonsäure muss in jeder Beziehung als identisch mit der Chinolinsäure angesehen werden, ein Resultat, welches wohl theoretisch wahrscheinlich erscheint, nachdem constatirt worden, dass nicht allein Chinolin, auch Oxychinolin und dessen Derivate, wo Reste in den Benzolring eingetreten sind, mit Permanganat in alkalischer Lösung oxydirt, Chinolinsäure liefern. Umgekehrt muss sich die Kohlensäure an eine der CH gruppen im Benzolring angelagert haben, denn wäre die Verbindung im Pyridinkern vor sich gegangen, so hätte eine Pyridintricarbonsäure entstehen müssen. Es ist deshalb diese Carbonsäure als Orthooxychinolinbenzcarbonsäure aufzufassen und zu benennen.

Einwirkung von Brom. Löst man diese Carbonsäure in verdünnter Salzsäure und fügt verdünntes Bromwasser von bestimmten Gehalt zu der letzteren, so bemerkt man bald, dass 2 Moleküle Brom reagiren und dass erst nach Verbrauch dieser Menge freies Brom in der Flüssigkeit sich nachweisen lässt. Hiebei trübt sich die Flüssigkeit unter Entwicklung von CO_2 und lässt bald einen gelben flockigen, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag fallen. Dieser wurde von der Lösung, die sehr bromwasserstoffreich ist, getrennt, gewaschen, getrocknet und aus Chloroform umkrystallisirt. Man erhält dann hellgelbe

Nadeln, welche die Zusammensetzung des von O. Fischer[1] und Skraup[2] beschriebenen Bibromoxychinolins besitzen und bei 193° C. schmelzen. Es ist also während der Bromirung CO_2 aus-, und das eine der Bromatome an Stelle des in der Carboxylgruppe befindlichen H eingetreten. Nimmt man an, was keineswegs sichergestellt ist, dass die beiden Bromatome die Stellung 2, 3 zur Hydroxylgruppe einnehmen, so würde die Carboxylgruppe die Stellung 2 oder 3 occupiren.

0·2600 Grm. der aus Chloroform umkrystallisirten Substanz lieferten mit CaO geglüht etc. 0·3207 Grm. Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_5Br_2NO$
Br	52·46	52·8

Einwirkung von Wasserstoff im status nascens auf Orthooxychinolincarbonsäure.

Dieselbe erfolgt ziemlich leicht und glatt in sauerer Lösung. 10 Grm. der gereinigten Carbonsäure wurden in verdünnter Salzsäure gelöst, zu dieser Lösung wird so viel HCl zugesetzt, dass sich ein grosser Theil des Chlorhydrates ausscheidet, der sich selbst in der Siedehitze nicht löst, man fügt 30 Grm. möglichst fein granulirtes Zinn hinzu und kocht 2—3 Stunden; während dieser Zeit verschwindet der Niederschlag, sollte dies nicht vollständig erfolgt sein, so wird es durch Zugabe von Zinn beschleunigt, und man erhält aus der schwach gelb gefärbten Lösung beim Erkalten eine krystallinische Ausscheidung von feinen Nadeln, die abgesaugt und mit wenig HCl gewaschen wird, um dann in viel H_2O gelöst und durch Einleiten von H_2S entzinnt zu werden. Das vom Schwefelzinn getrennte Filtrat liefert, eingeengt und mit wenig HCl versetzt, das reine Chlorhydrat der Hydrosäure.

Tetrahydrooxychinolinbenzcarbonsäure. Dieselbe erhält man aus der Lösung des salzsauren Salzes, wenn dies in H_2O gelöst und mit so viel Ammon versetzt wird, dass sich der

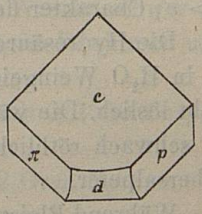
[1] Ber. B. 14.
[2] Ber. B. 15.

anfangs ausgeschiedene Niederschlag wieder gelöst hat. War die ammoniakalische Lösung nicht zu verdünnt, so fällt durch Essigsäure nach kurzer Zeit ein eigelber, krystallinischer Niederschlag, während sich aus einer verdünnteren Lösung erst nach längerer Zeit deutlich ausgebildete, glänzende, würfelförmige Krystalle der reinen Säure ausschieden.

Herr J. Hockauf im mineralogischen Museum bei Herrn Prof. A. Schrauf in Wien hat die Messungen der Krystalle dieser Hydrosäure vorgenommen und theilt uns hierüber Folgendes mit:

„Sehr kleine ($^1/_2$ Mm.), hellbraune Kryställchen von annähernd quadratischem Umrisse. Die Flächen derselben sind glänzend, doch nur die Basis gut entwickelt, während die abstumpfenden Flächen sehr schmal sind. Der äussere Habitus ist scheinbar monosymmetrisch, die genauere Untersuchung spricht für Asymmetrie. Die wichtigsten Flächen gehören vier Formen an: Basis c (001), Doma d (101), an allen Krystallen krumm entwickelt, ebenso die Kante cd charakteristisch stark (convex nach aussen) gekrümmt, zwei Pyramidenflächen p (111) π ($1\bar{1}1$) mit ihren Gegenflächen. Die Kanten cp und $c\pi$ sind, wie beigegebene Figur zeigt, häufig gleich lang entwickelt, so dass monosymmetrischer Habitus entsteht; ebenso häufig aber sind diese Kanten ungleich lang, wodurch verzogene oblonge Täfelchen gebildet werden.

Fig. 1.



Ein ziemlich gut entwickelter Krystall wurde theils goniometrisch, theils unter dem Mikroskope gemessen. An demselben wurden folgende Winkelwerthe ermittelt:

$\pi : c = 1\bar{1}1 : 001 =$ 55° 7′
$p : c = 111 : 001 =$ 54° 39′
$c : d = 001 : 101 = 33° - 44°$ (Schimmerbeobachtung).

Die unter dem Mikroskope gemessenen Kantenwinkel sind nachstehende:

Kante $c\pi$: Kante $cp =$ 85° 30′
Kante $c\pi$: Kante $cd = 132°$ 30′;

daher als erste Annäherung für das nicht vorhandene Prisma die theoretischen Werthe:

$$110 : 1\bar{1}0 = 94° 30'$$
$$110 : 100 = 47° 30',$$

woraus ein Axenverhältniss $a_i = 1 : 0 \cdot 916 : 0 \cdot 958$ resultirt, wenn man die Neigung der Coordinatenaxen, also $\zeta\eta\xi$ circa 90° setzen würde; ebenso wäre, trimetrisch gerechnet, $001 : 101 = 43° 47'$. Es ist daher das krumme Doma *d* wahrscheinlich aus den Flächen 203 und 101 combinirt.

Die Kryställchen sind durchscheinend bis durchsichtig; dichroitisch. Schwingungen parallel zur Kante *cd* sind dunkelbraun, senkrecht zu derselben lichtgrau. Die Axen treten auf der *c* Fläche aus und sind unter dem Mikroskope mit Condensor knapp am Rande des Gesichtsfeldes sichtbar. Der scheinbare Axenwinkel ungefähr 50°. Die Axenebene nahezu senkrecht der Kante *cd*, also in der scheinbaren Symmetrieebene. Die Axen sind ungleich sichtbar; in der Nähe von *d* tritt die besser sichtbare Axe aus, weil die Bisectrix gegen die Basisnormale um circa 5—10° geneigt ist. Die Dispersion des Axenwinkels ist $\rho > v$; Charakter der Doppelbrechung positiv."

Die Hydrosäure schmilzt unter Zersetzung bei 265° C., sie ist in H_2O Weingeist schwer, in Benzol, Äther, Chloroform gar nicht löslich. Die wässerige Lösung reagirt deutlich auf Lakmus, ist schwach röthlich gefärbt und reducirt bereits in der Kälte Silbersalpeter.

Während Bleizucker einen pulvrigen Niederschlag fällt, wird durch Zusatz von Kupferacetat ein olivengrüner flockiger, später aber krystallinisch werdender Niederschlag ausgeschieden. Eisenchlorid wie Eisenvitriol, färben die Säurelösung charakteristisch kirschroth. Verdünnte Salpetersäure (1 Theil NO_3H, 3 Theile H_2O) wirkt lebhaft ein, und es bildet sich zunächst das in kalten H_2O schwer lösliche Nitrat, wird erwärmt, so erfolgt weitere lebhafte Einwirkung, die Flüssigkeit wird klar und lässt beim Erkalten braungelbe Nadeln sich ausscheiden. Die Analyse der Hydrosäure ergab folgende Zahlen:

0·1507 Grm. gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·3445 Grm. CO_2 und 0·0780 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3$
C.....	62·34	62·17
H	5·75	5·69

Chlorhydrat. Feine Nadeln, die sich in der Hitze leicht in H_2O lösen, während sie sich in der Kälte ausscheiden; auch in Weingeist ist das Salz löslich. Da das Salz in concentrirter Salzsäure viel schwerer löslich als in verdünnter, so wird die wässrige salzsaure Lösung durch Zusatz von Säure gefällt. Das Chloroplatinat ist wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht darstellbar.

0·2624 Grm. des über Ätzkalk getrockneten Salzes gaben mit CaO geglüht etc. etc. 0·1547 AgCl.

0·3484 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 115° C. 0·264 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3HCl+H_2O$
Cl	14·60	14·34
H_2O ..	7·57	7·27

Sulfat. Dasselbe bildet kugelige, in Wasser schwer lösliche Massen. Das trockene Salz färbt sich beim Erwärmen unter Wasser braun.

0·3665 Grm. gaben mit Chlorbaryum gefällt 0·1590 Baryumsulfat.

0·3938 Grm. verloren bei 120° C. 0·0412 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{11}NO_3)_2H_2SO_4+3H_2O$
SO_3 ...	14·89	14·86
H_2O ..	10·46	10·03

Acetat. Löst man die Hydrosäure in kochendem Eisessig, so fällt aus dieser Lösung nach längerer Zeit ein sehr feiner, fast weisser Niederschlag, der abgesaugt das Acetat vorstellt. Die Essigsäure konnte leicht nach der Destillation mit Schwefelsäure durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden. Durch Waschen mit Wasser oder Alkohol verliert das Salz theilweise Essigsäure.

0·1546 Grm. gaben 0·3270 Grm. CO_2 und 0·0806 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3C_2H_4O_2$
C.....	57·68	56·95
H	5·78	5·92

Nitrosoverbindung. Zu ihrer Darstellung wurde zu der in sehr verdünnter HCl gelösten Hydrosäure langsam die theoretisch nöthige Menge salpetrigsauren Natriums, welches ebenfalls in H_2O gelöst war, eingetragen. Weisser krystallinischer Niederschlag, der in verdünnter Säure wie in H_2O mit kirschrother Farbe wenig löslich ist, Silbernitratlösung beim Erwärmen, bei Gegenwart von Ammon bereits in der Kälte reducirt.

Beim Umkrystallisiren aus Weingeist bräunt sich der Niederschlag. Die Krystalle schmelzen bei 195° C. unter stürmischer Zersetzung. Die Substanz gibt in ganz ausgezeichneter Weise die Liebermann'sche Farbenreaction.

0·167 Grm. gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·3363 Grm. CO_2 und 0·0714 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}(NO)NO_3$
C	54·32	54·05
H	4·75	4·50

Äthylirung. Durch Behandeln der Hydrosäure mit Jodäthyl und Alkohol im Rohre bei 100° C. wurde das krystallinische Jodhydrat der Äthyltrihydrooxychinolinbenzcarbonsäure erhalten. Die in diesem Mittel unlösliche gelbe Hydrosäure verwandelt sich in einen in Alkohol ebenfalls unlöslichen aber fast weissen Niederschlag.

Das Jodid bildet weisse, feine, in kalten H_2O schwer, in heissen leicht, in Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln, die sofort rein, krystallwasserfrei sind.

Löst man dieses Jodhydrat in heissem Wasser, versetzt die Lösung mit Ammon dann mit Essigsäure, so erfolgt, wenn die erstere nicht zu concentrirt ist, nach einiger Zeit die Fällung der Äthyltrihydrooxychinolinbenzcarbonsäure in prächtigen Prismen.

Dieselbe schmilzt unter Aufbrausen bei 220° C., ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie H_2O Alkohol, Äther sehr schwer löslich. Die wässrige Lösung der Säure reagirt auf Lakmus nur schwach sauer, reducirt Silbernitrat in der Kälte, gibt mit Eisenchlorid eine braunrothe Fällung und wird nicht mit Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig gefällt. Bromwasser färbt kirschroth, später erfolgt braune Fällung.

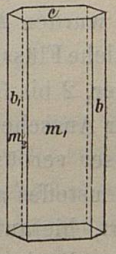
0·1682 Grm. gaben 0·400 Grm. CO_2 und 0·1061 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}(C_2H_5)NO_3$
C	64·85	65·15
H	7·00	6·78

Eine heiss bereitete Lösung dieser Säure scheidet erst bei längerem Stehen über Schwefelsäure kleine aber ziemlich gut ausgebildete Prismen aus, deren Messung Herr J. Hockauf im mineralogischen Museum bei Herrn Prof. A. Schrauf ausgeführt hat. Derselbe theilt uns hierüber Folgendes mit:

„Lichtgelbe Krystalle von säulenförmigem Baue. Ausser Basis und Pinakoid sind noch die vier Flächen des Prismas (110) vorhanden. Nach 001 zeigt sich Spaltung. Die äussere Form und die unten angegebenen Winkelwerthe lassen das rhombische System als wahrscheinlich erscheinen. Die Reflexe auf den Basis- und Pinakoidflächen waren annähernd gute, während die Prismenflächen viele und diffuse Reflexe gaben. Die mittleren Werthe der gemessenen Winkel sind folgende:

Fig. 2.



	gemessene:	berechnete:
$b : m_1$	= 56° 57′	56° 30′
$m_1 : m_2$	= 67° 09′	67° 00′
$m_2 : b_1$	= 55° 50′	56° 30′
$m_1 : c$	= 90° 00′ 50″	90°
$m_2 : c$	= 89° 16′ 24″	90°
$m_2 : c_1$	= 90° 02′ 36″	90°

Das Axenverhältniss $a : b : c = 1 : 1 \cdot 510 : ?$.

Der Unterschied zwischen Beobachtung und Rechnung ist wegen der mehrfachen Reflexe auf den Prismenflächen kein derart schwerwiegender, um diese Flächen als monosymmetrische Hemidomen ansehen zu können.

Auf 110 zeigt sich fast gerade Auslöschung, und die geringe Differenz — beobachtet wurde 0° 40′—2° 45′ — von 0° kann auf bemerkbare Kantenkrümmung zurückzuführen sein.

Die Spaltplättchen nach 001 zeigen ein Axenbild unter dem Mikroskope mit Condensor. Die Bisectrix fällt mit den Plattennormalen zusammen, also keine Abweichung vom trimetrischen System. Der scheinbare Axenwinkel ist klein, bei 20°; $v > \rho$; Axenebene parallel der Makrodiagonale der Basisfläche. Doppelbrechung sehr schwach, daher optischer Charakter schlecht erkennbar, wahrscheinlich $\overset{+}{c}$.

Dichroismus schwach aus dem gelben ins weisse."

Paraoxychinolinbenzcarbonsäure.

40 Grm. Paraoxychinolin, Schmelzpunkt 194° C., 70 Grm. Natronhydrat, 50 Grm. Vierfachchlorkohlenstoff und 100 Grm. H_2O wurden gemengt und durch Zusatz von Weingeist eine einheitliche Flüssigkeit erzielt, welche am Wasserbade mit Rückflusskühler, 2 bis 3 Stunden gekocht wurde, wobei die Lösung sich unter Ausscheidung von viel Kochsalz bräunt. Dann wird mit Wasser verdünnt der grösste Theil des Weingeistes und Chlorkohlenstoffes abdestillirt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert filtrirt, hierauf mit NH_3 alkalisch gemacht und der unlösliche braune Rückstand abfiltrirt. Dann wird angesäuert, der Niederschlag mit einem Überschuss von Baryumcarbonat gekocht, heiss filtrirt, mit Essigsäure versetzt, wo dann die Säure in der Hitze als ein brauner krystallinischer, in der Kälte als ein weisser flockiger Niederschlag, der in der Hitze nicht mehr braun erscheint, gefällt wird. Ausbeute: 17 bis 18% des angewendeten Phenols. Die aus dem Baryumsalze abgeschiedene Säure schmilzt bei 200° C.[1], gibt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. Das

[1] Bereits wenige Grade über dem Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt die Säure in Paraoxychinolin und Kohlensäure.

Baryumsalz ist ein in H_2O schwer löslicher krystallinischer Niederschlag, wohingegen das Kalksalz leichter löslich ist. Kupfer- wie Silbersalz sind in H_2O beinahe unlöslich und zeigen in der Siedehitze krystallinische Structur. Ebenso fällt Bleizucker einen flockigen, später krystallinischen Niederschlag.

0·189 Grm. gaben 0·4405 Grm. CO_2 und 0·069 Grm. H_2O.

0·297 Grm. gaben bei 19° C. und 745 Mm. Barometerstand 7·19 CC. Stickgas.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$
C.....	63·56	63·48
H	4·05	3·70
N	7·19	7·40

Silbersalz. Weisser, in Wasser schwer löslicher Niederschlag. Derselbe wird durch Fällen der wässrigen Säurelösung oder aus dem Ammonsalze mit Silbernitrat erhalten.

I. 0·184 Grm. gaben 0·0665 Grm. Silber.

II. 0·2725 Grm. gaben geglüht 0·0985 Grm. Silber.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_6NO_3Ag$
	I	II	
Ag...	36·16	36·14	36·48

Substanz, welche zur Bestimmung I diente, war aus einer Säurelösung, jene von II, aus dem Ammonsalz bereitet worden.

Baryumsalz. Aus einer concentrirten ammoniakalischen Lösung fällt Chlorbaryum nach einiger Zeit einen braungelben krystallinischen Niederschlag, der in kaltem H_2O schwer, in heissem leichter löslich ist. Aus einer wässrigen Lösung krystallisirt das Salz in Prismen, die sternförmige Configuration zeigen. Sein Krystallwasser verliert das Salz erst beim Trocknen auf 130 bis 140° C.

0·2788 Grm. wasserfreie Substanz gaben mit Schwefelsäure geglüht 0·1262 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba$
Ba....	26·61	26·71

Basisches Bleisalz 0·236 Grm. gaben 0·1748 Grm. Bleisulfat.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_5PbNO_3+H_2O$
Pb....	50·59	50·24

Kalksalz. Braungelbe kleine glänzende Nadeln.
0·313 Grm. gaben bei 130° C. getrocknet 0·0651 Grm. H_2O.
0·2479 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0·0815 $CaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_5NO_3)_2Ca+6H_2O$
H_2O ..	20·79	20·61
Ca....	9·66	9·61 [1]

Chlorhydrat. Blättriges Krystallagregat, erhalten durch Lösen der Säure in verdünnter HCl, das im heissen sauren Wasser leichter, in kaltem dagegen schwer löslich ist. Das Salz verliert über Kalk getrocknet keine Salzsäure, das auf diese Weise von der überschüssigen Säure befreite Salz wird, wodurch es sich von der analogen Orthoverbindung unterscheidet, von H_2O unter Bildung der freien Säure zersetzt.

0·2935 Grm. gaben mit Kalk geglüht etc. 0·1831 Grm. Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_3HCl$
Cl....	15·74	15·43

Chloroplatinat. Wenn man eine heisse salzsaure Lösung der Säure mit $PtCl_4$ fällt, so erhält man nach einiger Zeit beim Abkühlen ein dunkelgelbes Krystallpulver, welches abgesaugt mit HCl-hältigen Wasser gewaschen und schliesslich über CaO getrocknet wurde. Das Salz ist selbst in heissem H_2O schwer löslich, eine solche Lösung scheidet nach längerer Zeit den grössten Theil des Salzes in warzenförmiger Form aus.

0·251 Grm. des wasserhaltigen Salzes gaben geglüht 0·0585 Grm. Platin.

---

[1] Berechnet für $(C_{10}H_6NO_3)_2Ca$.

0·5848 Grm. verloren bei 110° C. 0·0265 Grm. H_2O.
0·2433 Grm. des bei 110° C. getrockneten Salzes wurden mit CaO geglüht etc. und lieferten 0·2643 Grm. Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_7NO_3HCl)_2+PtCl_4+2H_2O$
Pt	23·3	23·6
H_2O ..	4·54	4·36
Cl	26·87	27·01 [1]

Versuche, welche zur Hydrirung der Paraoxychinolincarbonsäure unternommen wurden, ergaben nicht das gewünschte Resultat. Kocht man eine salzsaure Lösung dieser Säure mit Zinn längere Zeit, bis die Farbe der Lösung eine hellere geworden, und entzinnt dieselbe mit H_2S, so liefert das Filtrat vom Schwefelzinn neben harzigen Nebenproducten das Chlorhydrat des p. Oxychinolins, welches, mit Ammoniak zersetzt und aus Weingeist umkrystallisirt, das in kleinen Prismen bei 194° C. schmelzende Paraoxychinolin lieferte. Die ursprünglich angelagerte Kohlensäure wird wieder abgespalten.

I. 0·1543 Grm. gaben 0·4175 Grm. CO_2 und 0·0693 Grm. H_2O.
II. 0·1166 Grm. gaben 0·3160 Grm. CO_2 und 0·0544 Grm. H_2O.
III. 0·185 Grm. lieferten bei 24° C. und 746 Mm. Barometerstand 16·4 CC. Stickgas.

	Gefunden			Berechnet für C_9H_7NO
	I	II	III	
C	73·84	73·91	—	74·48
H	5·13	5·18	—	4·82
N ...	—	—	9·25	9·65

Über die Stellung der Carboxylgruppe konnte die Oxydation mit Permanganat wieder Aufschluss geben, welche in alkalischer Lösung ausgeführt wurde. Der von Braunstein abgesaugte Niederschlag wurde vorsichtig mit Essigsäure neutralisirt und dann mit Bleiessig gefällt, das so gefällte basische Bleisalz mit

[1] Berechnet für $(C_{10}H_7NO_3)_2PtCl_6H_2$.

H_2S zersetzt und die vollkommen entbleite Lösung am Wasserbade auf ein kleines Volumen eingeengt.

Die soerhaltene Säure schmilzt bei 234° C. und zeigt die Zusammensetzung wie alle Eigenschaften der Chinolinsäure, so dass man auch bei der Paraverbindung annehmen muss, die CO_2 hätte sich an eine der CH-Gruppen (1, 2, 4) des Benzolrestes angelagert, so dass auch diese Säure als eine Paraoxychinolinbenzcarbonsäure zu betrachten ist.

Über das Verhalten der Gase zu den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac.

Von C. Puschl.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Mai 1887.)

§. 1. Zusammenhang zwischen Wärmeausdehnung und Zusammendrückbarkeit.

Das die Gewichtseinheit eines gasförmigen Körpers enthaltende Volumen v kann als eine Function seiner Temperatur t und seiner durch den äusseren Druck p gemessenen Spannung betrachtet werden. Es besteht sodann die Differentialgleichung

$$dv = \frac{dv}{dt} dt + \frac{dv}{dp} dp. \qquad 1)$$

Die zwei in dieser Gleichung erscheinenden partiellen Differentialquotienten kann man zweckmässig auf andere Weise ausdrücken. Setzt man nämlich

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dt} = a, \qquad 2)$$

$$-\frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dp} = c, \qquad 3)$$

wobei a der Ausdehnungscoëfficient und c kurz die Zusammendrückbarkeit heissen soll, so ergibt sich die Formel

$$\frac{dv}{v} = adt - cdp, \qquad 4)$$

welche sofort ersehen lässt, dass zwischen den Grössen a und c die einfache Beziehung

$$\frac{da}{dp} = -\frac{dc}{dt} \qquad 5)$$

stattfinden muss; der Ausdehnungscoëfficient eines Gases nimmt also durch Zusammendrückung zu oder ab, je nachdem dessen Zusammendrückbarkeit durch Erwärmung ab- oder zunimmt.

Es kann in mehrfacher Hinsicht von Interesse sein, zu untersuchen, welchen Einfluss eine Veränderung der Temperatur auf das Verhalten eines Gases zum Mariotte'schen Gesetze, wonach das Product pv constant und $cp = 1$ wäre, ausüben muss. Setzt man Kürze halber den Differentialquotienten

$$\frac{d(pv)}{dp} = v(1-cp) = h, \qquad 6)$$

so ist $h = 0$ der Ausdruck des genannten Gesetzes; für $h > 0$ ist das Gas weniger und für $h < 0$ mehr compressibel als das ideale Gesetz erfordern würde. Aus 6) folgt nun durch Differentiation nach t für constanten Druck:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{d(apv)}{dp}; \qquad 7)$$

die Grösse h nimmt also bei Erwärmung zu oder ab, je nachdem das Product apv bei Zusammendrückung zu- oder abnimmt.

§. 2. Gesetz von Mariotte.

Wenn man gewöhnlichen Dampf in einem cylindrischen Gefässe durch Fortschiebung eines Kolbens, die Temperatur constant erhaltend, auf einen immer kleineren Raum reducirt, so wächst der aufzuwendende Druck nur bis zu einer gewissen Kolbenstellung; wird diese überschritten, so bleibt der Druck constant und fängt erst, nachdem der Kolben eine gewisse Strecke zurückgelegt hat, von neuem zu wachsen an. Je höher die Temperatur ist, bei der man auf solche Weise einen Dampf zusammendrückt, desto kleiner wird der unter constantem Drucke zurückgelegte Theil des Kolbenweges, und bei einer hinreichend hohen Temperatur wird dieser Theil unendlich klein. Dann bleibt der Druck p auf das Volumen v der eingeschlossenen Substanz nur für ein Raumdifferential dv constant, für welches also der Differentialquotient $\frac{dp}{dv} = 0$ ist, und da dieser Quotient sowohl für kleinere, wie für grössere Werthe von v negativ ausfällt, so ist

jener Nullwerth desselben ein Maximum und daher zugleich $\frac{d^2p}{dv^2} = 0$. Der Druck hat somit hier einen Halt- und Wendepunkt und dieser Zustand eines Dampfes oder Gases soll dessen kritischer Punkt heissen. Bei höherer Temperatur bleibt immer $\frac{dp}{dv} < 0$, der Druck nimmt dann ohne Unterbrechung, zunächst noch einen Wendepunkt zeigend, mit der Dichte der comprimirten Substanz zu.

Drückt man ein Gas, dessen Temperatur der kritischen gleich ist, von einer gewöhnlichen Dichte an zusammen, so nimmt das Product pv ab und der nach 6) mit h bezeichnete Differentialquotient ist daher eine negative Grösse. Mit wachsendem Drucke wird h immer stärker negativ und nimmt also ab, bis mit Erreichung des kritischen Druckes $h = -\infty$ wird. Bei weiterer Verdichtung erlangt h, als negativ mit dem Drucke wachsend, wieder einen endlichen Werth, der sich nun in seinem Verlaufe rasch der Nulle nähert und bei einem hinreichend starken Drucke wird wirklich $h = 0$; hier gilt das Mariotte'sche Gesetz und ist pv ein Minimum. Für noch stärkeren Druck wird $h > 0$, die Abweichung des Gases von dem genannten Gesetze ist dann der früheren entgegengesetzt.

Ist die Temperatur des betrachteten Gases um etwas höher als die kritische, so hat das bei seiner Zusammendrückung von h erreichte Minimum einen endlichen Werth. Dieses Minimum, bei welchem $\frac{dh}{dp} = 0$ ist und pv einen Wendepunkt hat, nimmt also mit steigender Temperatur an Grösse zu, sein Werth muss auf solche Weise sich allmälig der Nulle nähern und bei einer genügend hohen Temperatur wird h als Minimum $= 0$ sein. In dem so erreichten Zustande sind daher die Bedingungen $h = 0$ und $\frac{dh}{dp} = 0$ zugleich erfüllt und hat folglich das Product pv, indem hiemit der erste und der zweite Differentialquotient desselben verschwinden, einen Halt- und Wendepunkt. Bei höherer Temperatur bleibt h selbst als Minimum positiv, dann nimmt also pv ohne Unterbrechung mit dem Drucke zu. Einen solchen Fall bietet der Wasserstoff dar.

Nach dem gegenwärtigen Stande der bezüglichen Erfahrung unterliegt es keinem Zweifel, dass der Wasserstoff bei genügend niedriger Temperatur das gewöhnliche Verhalten der übrigen Gase annimmt und dass diese ihrerseits bei genügend hoher Temperatur das gewöhnliche Verhalten des Wasserstoffes annehmen würden, wonach es in der That für jedes Gas eine Temperatur gibt, bei welcher das für tiefere Temperaturen negative Minimum von h das Vorzeichen wechselt und für höhere Temperaturen positiv wird. Denkt man sich den Gang der Werthe, welche h für eine gegebene Temperatur bei verschiedenen Drucken annimmt, graphisch dargestellt, indem man die Drucke als Abscissen und die zugehörigen Werthe von h als Ordinaten aufträgt, so erhält man eine Curve, die für eine gewisse Abscisse einen dem Minimum von h entsprechenden tiefsten Punkt hat. Ist die Temperatur höher als diejenige des Halt- und Wendepunktes von pv, so liegt der tiefste Punkt der gedachten Curve ober der Abscissenaxe; er trifft sie eben, sobald die Temperatur derjenigen des genannten Punktes gleich ist. Für niedrigere Temperaturen geht der tiefste Punkt der Curve unter die Abscissenaxe herab, die folglich dann in zwei Punkten von der Curve geschnitten wird; in demjenigen mit der kleineren Abscisse nimmt h bei wachsendem Drucke ab und ist folglich pv ein Maximum, in dem anderen nimmt h mit dem Drucke zu und ist pv ein Minimum. Man sieht sonach, dass für alle Gase einem Minimum von pv immer bei einem kleineren Drucke ein Maximum dieses Produetes vorausgehen muss, dass bei einer gewissen Temperatur ober der kritischen das Minimum mit dem Maximum zusammenfällt und bei noch höherer Temperatur weder das eine noch das andere vorkommt.

Im Halt- und Wendepunkte von pv, wo h und $\frac{dh}{dp}$ zugleich verschwinden, ist $\frac{dh}{dt}$ positiv. Für $h = 0$ folgt aber aus 7):

$$\frac{dh}{dt} = pv\frac{da}{dp}$$

und somit ist im erwähnten Punkte auch $\frac{da}{dp}$ positiv; daselbst nimmt also der Ausdehnungscoëfficient a mit dem Drucke zu,

sich offenbar dem von Amagat für alle von ihm untersuchten Gase constatirten Maximum nähernd.

Da für das Minimum von h bei dessen Fortrücken aus dem kritischen Punkte mit der Temperatur auch der Druck zunimmt, so muss hiebei der Differentialquotient $\frac{d^2h}{dpdt}$ und somit im Halt- und Wendepunkte von pv, wo

$$\frac{d^2h}{dpdt} = pv\frac{d^2a}{dp^2}$$

wird, auch $\frac{d^2a}{dp^2}$ negativ sein; es nimmt also daselbst $\frac{da}{dp}$ bei wachsendem Drucke ab. Im kritischen Punkte ist $a = \infty$; für sehr wenig höhere Temperaturen ist a in seinem Maximum noch sehr gross und muss daher bei Annäherung an dasselbe sehr rasch wachsen, d. h. es muss dann auch der Werth von $\frac{da}{dp}$ sehr gross und, weil er im Maximum von a verschwindet, vor dessen Eintritt selbst ein Maximum werden; dieses ist für a ein Wendepunkt, welcher bei der kritischen Temperatur mit dessen Maximum zusammenfällt, aber für höhere Temperaturen sich davon entfernt und sich abschwächt. Zwischen einem solchen Wendepunkte und seinem Maximum steht a im Halt- und Wendepunkte von pv.

Lässt man für ein Gas den Druck und die Temperatur so mit einander wechseln, dass immer $h = 0$ und somit das Mariotte'sche Gesetz erfüllt sei, so müssen die entsprechenden Veränderungen jener zwei Grössen der Differentialgleichung

$$\frac{dh}{dp}dp + \frac{dh}{dt}dt = 0$$

genügen, wofür man vermöge obiger Bedingung nach 7) auch schreiben kann:

$$\frac{dh}{dp}dp + pv\frac{da}{dp}dt = 0.$$

Aus dieser Gleichung erhellt, dass vom Halt- und Wendepunkte von pv aus, dessen Temperatur die höchste ist, wobei das Mariotte'sche Gesetz noch stattfinden kann, für negative

Werthe von $\frac{dh}{dp}$ und also für die Maxima von pv der Druck mit der Temperatur abnimmt. Dagegen nimmt von demselben Punkte aus für positive Werthe von $\frac{dh}{dp}$ und also für die Minima von pv der Druck bei fallender Temperatur zu, jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze. Wegen Zunahme des Druckes und Abnahme der Temperatur nähert sich nämlich a einem Maximum, wo $\frac{da}{dp}$ verschwindet und das Vorzeichen wechselt; hier hat der zum Minimum von pv gehörige Druck einen grössten Werth. Weiterhin nimmt derselbe mit der Temperatur ab, übertrifft aber bei der kritischen Temperatur noch immer den kritischen Druck; sobald er diesem gleich wird, ist die Temperatur schon niedriger als die kritische und daher die bezügliche Substanz als Flüssigkeit zu bezeichnen. In der That, weil für eine Flüssigkeit bei niedriger Temperatur unter jedem Drucke $h > 0$, dagegen im kritischen Punkte $h = -\infty$ ist, muss nothwendig, wenn man dieselbe von diesem Punkte an bei constantem Drucke erkalten lässt, eine Temperatur eintreten, bei welcher $h = 0$ und pv ein Minimum ist. Für eine unter dem Drucke ihres Dampfes stehende Flüssigkeit ist die Temperatur des Minimums von pv entsprechend niedriger, als wenn der Druck dem kritischen gleich ist.

Nach dem Vorstehenden nimmt der Druck des Minimums von pv für ein Gas von hinreichend niedriger Temperatur an beim Steigen derselben zu, erreicht aber hiebei endlich einen grössten Werth und nimmt dann bei weiterer Temperaturerhöhung ab, bis das Minimum von pv mit dessen Maximum zusammenfällt. Mit diesem Gange stehen die bezüglichen, von Amagat[1] mit einigen Gasen angestellten und von gewöhnlicher Temperatur bis 100° reichenden Versuche in bester Übereinstimmung. Für das von seiner kritischen Temperatur nicht weit entfernte Äthylen nimmt der Druck des Minimums von pv mit der Temperatur zu und beträgt 60 Met. bei 20·3°, 95 Met. bei 60° und 120 Met. bei 100°; die Druckzunahme wird mit steigender Temperatur langsamer. Ähnlich wie das Äthylen verhält sich bei Temperaturen

[1] Wied. Beibl. Bd. V, S. 417—420.

ober der kritischen die Kohlensäure. Bei dem von seiner kritischen Temperatur viel weiter entfernten Sumpfgase ist der Druck des Minimums von pv im ganzen Intervalle der Versuche fast stationär und zwar nahe 120 Met.; es scheint also, dass derselbe in diesem Intervalle und etwa in dessen Mitte sein Maximum hat. Für den Stickstoff endlich, dessen kritische Temperatur noch tiefer liegt, scheint der Druck des Minimums von pv bereits mit steigender Temperatur abzunehmen und zugleich dürfte dieses Gas schon derjenigen Temperatur, wo das Minimum und das Maximum von pv zusammenfallen, nahe sein.

Diesem Verhalten entsprechend, tritt zwischen den Grenzen der Versuche das Minimum von pv für Äthylen und Kohlensäure bei einem grösseren Drucke ein als das Maximum von a, während für Stickstoff das Gegentheil gilt und für Sumpfgas das Minimum von pv mit dem Maximum von a zusammenfällt.

Man kann zu den obigen, das Mariotte'sche Gesetz betreffenden Sätzen auch auf folgendem Wege gelangen. Die im gewöhnlichen Zustande der Gase negative Grösse h wird nach Amagat durch Zusammendrückung jedenfalls endlich positiv, welches die obwaltende Temperatur auch sein mag. Hieraus folgt, dass diese Grösse, wenn man nur den Druck hinreichend steigert, endlich selbst bei dem kleinsten Werthe, den sie unter dem obwaltenden Drucke bei veränderlicher Temperatur annehmen kann, positiv bleibt. Es muss daher auch einen Druck geben, für welchen das von h bei veränderlicher Temperatur erreichte Minimum $= 0$ ist. In dem bezüglichen Zustande sind die Bedingungen $h = 0$ und $\frac{dh}{dt} = 0$ erfüllt, woraus $\frac{da}{dp} = 0$ folgt; es ist somit pv ein Minimum und a ein Maximum. Dies ist der Zustand, worin das Sumpfgas bei 120 Met. und etwa 50° nach Amagat sich thatsächlich befindet. Lässt man von diesem Punkte aus den Druck abnehmen, so wird das von h bei veränderlicher Temperatur erreichte Minimum negativ und es gibt folglich dann für jeden Druck zwei verschiedene Temperaturen, bei denen $h = 0$ ist; bei der tieferen derselben sind $\frac{dh}{dt}$ und $\frac{da}{dp}$ negativ, während bei der höheren diese Quotienten positiv sind. Bei der Temperatur jenes Ausgangspunktes ist, der Bedingung eines

Minimums von pv gemäss, der zu $\frac{dh}{dp} = 0$ gehörige Druck kleiner als der obwaltende; mit steigender Temperatur wird, während der zu $h = 0$ gehörige Druck abnimmt, der zu $\frac{dh}{dp} = 0$ gehörige Druck immer grösser, es müssen daher diese zwei Drucke auf Seite der höheren Temperaturen bald einander gleich werden und also die Bedingungen $h = 0$ und $\frac{dh}{dp} = 0$ zusammentreffen. Dann befindet sich pv in einem Halt- und Wendepunkte, wo dieses Product ein Minimum und ein Maximum zugleich ist.

Wie von einem solchen Punkte aus mit dem Wechsel der Temperatur und des Druckes das Minimum und das Maximum von pv verlaufen müssen, ist bereits erörtert. Eine alle Punkte, für welche das Mariotte'sche Gesetz gilt, verbindende Curve hat, wenn man die Temperaturen als Abscissen und die Drucke als Ordinaten nimmt, eine grösste Abscisse und eine grösste Ordinate; bei jener gilt das genannte Gesetz unabhängig vom Drucke, bei dieser unabhängig von der Temperatur.

§. 3. Gesetz von Gay-Lussac.

Lässt man ein unter seinem kritischen Drucke stehendes Gas von einer gewöhnlichen Temperatur an erkalten, so nimmt, wenn die Temperatur t vom absoluten Nullpunkte an gezählt wird, der Quotient $\frac{v}{t}$ ab. Setzt man den Differentialquotienten

$$\frac{d\frac{v}{t}}{dt} = \frac{v}{t}(a - \frac{1}{t}) = k, \qquad 8)$$

so ist im gedachten Falle k positiv und $a > \frac{1}{t}$. Mit sinkender Temperatur wird k immer grösser, bis mit Erreichung der kritischen Temperatur $k = \infty$ wird. Durch weiteres Erkalten bei gleichem Drucke, für welches die bezügliche Substanz schon als Flüssigkeit zu bezeichnen ist, erlangt k, nun mit der Temperatur abnehmend, wieder einen endlichen Werth, der sich in seinem Verlaufe rasch der Nulle nähert, und bei einer hinreichend niedrigen

Temperatur wird wirklich $k = 0$; hier ist $\frac{v}{t}$ ein Minimum und es gilt das Gay-Lussac'sche Gesetz, insofern darunter die Bedingung verstanden wird, dass dieser Quotient bei veränderlicher Temperatur stationär sei. Für niedrigere Temperaturen wird k negativ und $a < \frac{1}{t}$; die Abweichung vom genannten Gesetze ist dann der früheren entgegengesetzt.

Wenn der Druck auf das betrachtete Gas grösser als der kritische ist, so hat das bei dessen Erkaltung von k erreichte Maximum einen endlichen Werth. Dieses Maximum, wobei $\frac{dk}{dt} = 0$ ist und $\frac{v}{t}$ einen Wendepunkt hat, nimmt also bei wachsendem Drucke an Grösse ab, sein Werth muss auf solche Weise sich allmälig der Nulle nähern. Indem der Ausdehnungscoëfficient a nach Amagat für Gase durch hinreichende Compression jedenfalls abnimmt, wie es auch für Flüssigkeiten in höherer Temperatur immer der Fall ist, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass, wenn man nur den Druck hinreichend steigert, endlich bei jeder Temperatur $a < \frac{1}{t}$ und somit k selbst als Maximum negativ bleibt. Es muss daher auch einen Druck geben, für welchen das von k bei veränderlicher Temperatur erreichte Maximum $= 0$ ist; in dem bezüglichen Zustande sind die Bedingungen $k = 0$ und $\frac{dk}{dt} = 0$ zugleich erfüllt und hat folglich der Quotient $\frac{v}{t}$, indem mit Verschwinden seines ersten und zweiten Differentialquotienten ein Minimum und ein Maximum desselben zusammentreffen, einen Halt- und Wendepunkt. Nach dem Gesagten ist in diesem Punkte $\frac{dk}{dp}$ negativ. Für $k = 0$ folgt aber aus 8):

$$\frac{dk}{dp} = \frac{v}{t} \cdot \frac{da}{dp}$$

und somit ist daselbst auch $\frac{da}{dp}$ negativ, d. h. es nimmt dann a bei wachsendem Drucke schon ab.

Da für das Maximum von k vom kritischen Punkte aus mit dem Drucke auch die Temperatur zunimmt, so muss im Halt- und Wendepunkte von $\frac{v}{t}$, wo

$$\frac{d^2k}{dp\,dt} = \frac{v}{t} \cdot \frac{d^2a}{dp\,dt}$$

wird, $\frac{d^2a}{dpdt}$ positiv sein; in diesem Punkte nimmt also $\frac{da}{dp}$ mit der Temperatur zu, sich hiedurch dem Nullwerthe nähernd, bei dessen Erreichung a für constante Temperatur ein Maximum ist.

Wenn man den Druck und die Temperatur eines Gases so miteinander wechseln lässt, dass immer $k = 0$ und somit das Gay-Lussac'sche Gesetz erfüllt sei, so muss für die entsprechenden Veränderungen jener zwei Grössen die Differentialgleichung

$$\frac{dk}{dp}dp + \frac{dk}{dt}dt = 0$$

gelten, wofür man wegen der obwaltenden Bedingung auch schreiben kann:

$$\frac{v}{t} \cdot \frac{da}{dp}dp + \frac{dk}{dt}dt = 0.$$

Man sieht, dass vom Halt- und Wendepunkte von $\frac{v}{t}$ aus, dessen Druck der höchste ist, wobei das Gay-Lussac'sche Gesetz noch stattfinden kann, für positive Werthe von $\frac{dk}{dt}$ und also für die Minima von $\frac{v}{t}$ die Temperatur mit dem Drucke abnimmt. Dagegen nimmt von demselben Punkte aus für negative Werthe von $\frac{dk}{dt}$ und also für die Maxima von $\frac{v}{t}$ die Temperatur bei abnehmendem Drucke zu, jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze. Wegen Abnahme des Druckes und Zunahme der Temperatur nähert sich nämlich a einem Maximum, wo $\frac{da}{dp}$ ver-

schwindet und das Vorzeichen wechselt; hier hat die zum Maximum von $\frac{v}{t}$ gehörige Temperatur einen grössten Werth. Weiterhin nimmt dieselbe mit dem Drucke ab; es fällt somit bei jedem Gase oder Dampfe das Maximum von $\frac{v}{t}$, wie dasjenige von pv, für niedrige Drucke auf niedrige Temperaturen.

Über den höchsten Siedepunkt der Flüssigkeiten.

Von **C. Puschl.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Mai 1887.)

Eine gasförmige oder flüssige Substanz kann in einen Zustand versetzt werden, für welchen, wenn v ihr specifisches Volumen und p den obwaltenden Druck bedeutet, die Bedingungen

$$\frac{dp}{dv} = 0 \text{ und } \frac{d^2p}{dv^2} = 0$$

oder, wenn $e = -v\frac{dp}{dv}$ den Elasticitätscoëfficienten vorstellt, die Bedingungen

$$e = 0 \text{ und } \frac{de}{dv} = 0$$

zugleich erfüllt sind. Der Nullwerth von e ist bei diesem Zustande, welcher der kritische heisst, ein Minimum. Erhöht man die Temperatur der Substanz ein wenig über die kritische, so ist das bei ihrer Zusammendrückung von e erreichte Minimum positiv; umgekehrt wird, wenn man die Temperatur erniedrigt, das Minimum von e negativ und es gibt folglich dann für jede Temperatur zwei verschiedene Werthe von v, für welche $e = 0$ ist; bei dem grösseren derselben ist $\frac{de}{dv}$ positiv und daher p ein Maximum, bei dem kleineren ist $\frac{de}{dv}$ negativ und daher p ein Minimum. Zwischen dem Maximum und dem Minimum von p oder für negative Werthe von e ist die Substanz bei keinem Volumen bestandfähig; ist ihr Volumen grösser als bei dem Maximum von p, so heisst sie dampfförmig, ist aber ihr Volumen kleiner als bei dem Minimum von p, so heisst sie flüssig.

Wenn bei Compression eines Dampfes dessen Sättigung eintritt, ist sein Elasticitätscoëfficient e noch entschieden positiv; man kann sich daher denselben ohne Änderung seiner Agregatform noch weiter zusammengedrückt denken, bis $e = 0$ und die Spannung ein Maximum $= p'$ wird. Bei einem den Werth p' erreichendem Drucke hört seine Bestandfähigkeit absolut auf.

Analog ist für eine Flüssigkeit bei einem gewöhnlichen Siedepunkte ihr Elasticitätscoëfficient noch stark positiv; man kann sich daher dieselbe durch Verminderung des äusseren Druckes und dessen Übergang in einen allseitigen Zug, der als ein negativer Druck zu betrachten ist, ohne Änderung der Agregatform zu einem grösseren Volumen ausgedehnt denken, bis $e = 0$ und die Spannung ein Minimum $= p''$ wird. Bei einem algebraisch kleineren Drucke als p'' ist sie absolut nicht bestandfähig. Es ist daher eine Flüssigkeit auch unter dem Drucke ihres Dampfes nicht bestandfähig, wenn dieser Druck kleiner ist als ihre Minimalspannung p''.

Ein solcher Fall kann allerdings bei gewöhnlicher Temperatur nicht vorkommen, weil dann p'' negativ ist, während der Dampfdruck nur positiv sein kann. Mit steigender Temperatur t nehmen aber p' und p'' miteinander zu, wobei ihre Differenz $p'—p''$ schliesslich abnimmt, bis sie bei der kritischen Temperatur verschwindet und $p' = p''$ wird; die für gewöhnlich negative Minimalspannung p'' muss daher bei einer gewissen Temperatur unterhalb der kritischen das Vorzeichen wechseln. Da jene mit steigender Temperatur abnehmende Volumdifferenz, für welche bei der Compression eines Dampfes der Druck constant bleibt, erst bei der kritischen Temperatur unendlich klein wird, so ist diese als die höchste Sättigungstemperatur des bezüglichen Dampfes zu betrachten und man kann sonach sagen, dass p' und p'' bei dem kritischen Zustande dem ebenfalls hier eine Grenze erreichenden Sättigungsdrucke gleich sind.

Im kritischen Zustande einer gasförmigen oder flüssigen Substanz ist ihr Elasticitätscoëfficient $e = 0$; indem dieser bei constantem Drucke für höhere wie für niedrigere Temperaturen positiv wird, ist jener Nullwerth ein Minimum und somit auch $\frac{de}{dt} = 0$. Demnach bleibt hier die der Bedingung $e = 0$

entsprechende Spannung für das Temperatur-Intervall dt constant; während also für gewöhnlich die beiden der Bedingung $e = 0$ entsprechenden Spannungen p' und p'' mit der Temperatur zunehmen und somit die bezüglichen Differentialquotienten $\frac{dp'}{dt}$ und $\frac{dp''}{dt}$ positiv sind, ist bei der kritischen Temperatur, wo $p' = p''$ wird, zugleich

$$\frac{dp'}{dt} = \frac{dp''}{dt} = 0,$$

d. h. die maximale und die minimale Spannung erreichen hier einen gemeinsamen, dem kritischen Drucke gleichen stationären Grenzwerth.

Eine über ihre kritische Temperatur erwärmte Substanz erfülle ein geschlossenes Gefäss von unveränderlichem Rauminhalte und es sei deren Menge so gewählt, dass sie genau die kritische Dichte habe. Lässt man dieselbe bis zu einer beliebigen Tiefe unter die kritische Temperatur erkalten, so nimmt ihre Spannung p ohne Unterbrechung ab, so dass $\frac{dp}{dt}$ fortwährend und insbesondere auch bei der kritischen Temperatur entschieden positiv bleibt; es ist also der Grenzwerth des im gedachten Falle bei der kritischen Temperatur beginnenden Sättigungsdruckes nicht stationär. Demnach wird, während bei der kritischen Temperatur der Dampfdruck $p = p''$ ist, durch ein geringes Herabgehen unter dieselbe $p < p''$; es tritt somit jene oben erwähnte Bedingung ein, bei welcher eine Flüssigkeit unter dem Drucke ihres Dampfes nicht bestehen kann und es kommt eine solche auch in der That nicht zum Vorschein. Da aber p'' bei hinreichend niedriger Temperatur negativ ist, so muss es eine Temperatur unterhalb der kritischen geben, wo wieder $p = p''$ wird; dies ist der Punkt, bei dessen Überschreitung mit sinkender Temperatur die Flüssigkeit bestandfähig wird und plötzlich zum Vorschein kommt, und wo dieselbe umgekehrt beim Erwärmen vollständig in Dampf übergeht. Diese Temperatur ist also der höchste Siedepunkt der Flüssigkeit, welche dabei noch eine beträchtlich grössere Dichte hat als ihr

Dampf und wo dieselbe, um in solchen verwandelt zu werden, noch einer gewissen Wärmezufuhr bedarf.

Wenn die Menge der Substanz im Gefässe etwas grösser oder kleiner ist, als zuvor angenommen wurde, so hat dies zwar keinen Einfluss auf die höchste Siedetemperatur der Flüssigkeit und den entsprechenden Druck ihres Dampfes, aber der bei der höher liegenden kritischen Temperatur ausgeübte Druck ist dann nicht mehr genau der kritische.

Über ein neues Dimethoxylchinolin.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1887.)

Besondere Gründe, die ich in einer demnächst vorzulegenden Arbeit über das Papaverin darzulegen mir vorbehalte, lassen es mir wahrscheinlich erscheinen, dass jene beiden Methoxylgruppen, deren relative Stellung zur vollständigen Aufklärung der Constitution dieses Alkaloids noch zu ermitteln erübrigt, die aber gewiss dem Benzolreste des Chinolins angehören, benachbart sind, und dass sie die Plätze (1′ 2′) oder (2′ 3′) einnehmen, wenn, wie üblich, dem Stickstoff (1) zukommt. Obwohl ich der Lösung dieser Stellungsfrage auch in anderer Weise nahegetreten bin, glaubte ich doch den Versuch machen zu sollen, synthetisch ein Dimethoxylchinolin mit benachbarten Methoxylen darzustellen. Solcher Dimethoxylchinoline sind nach der Theorie drei Isomere möglich; wäre es mir gelungen, gerade dasjenige zu erhalten, zu welchem ich auch durch Spaltung des Papaveraldins [1] mit Ätzkali gelangt bin, so wäre vorerst die Richtigkeit der ausgesprochenen Vermuthung, dass die beiden fraglichen Methoxyle im Papaverin benachbart sind, erwiesen gewesen, und auch die Ermittlung ihrer Stellung zum Stickstoff erleichtert worden.

Leider ist dies aber nicht der Fall gewesen, das neue, nachstehend zu beschreibende Dimethoxylchinolin, ist nicht identisch mit jenem aus Papaverin, womit selbstverständlich aber nicht die Unrichtigkeit meiner Vermuthung ausgesprochen ist. Ich habe dasselbe daher aber vorläufig nicht eingehender untersucht, und will nur die Beobachtungen, welche ich zur Prüfung

[1] Monatshefte für Chemie.

seiner Identität oder Verschiedenheit mit jenem aus Papaverin gemacht habe, in Kürze mittheilen.

Als Ausgangsmateriale diente mir Veratrumsäure $C_6H_3(COOH)(OCH_3)(OCH_3) = (1:3:4)$, die ich durch Methylirung und nachfolgender Oxydation mit übermangansaurem Kalium aus Eugenol erhalten hatte. Die Veratrumsäure wurde nach der Vorschrift von Tiemann und Matsmoto[1] nitrirt und von den gleichzeitig entstehenden anderen Nitroverbindungen getrennt. Die so rein erhaltene Nitroveratrumsäure verhielt sich ganz so, wie es die beiden genannten Chemiker beschrieben haben. Sie wurde nun mit Zinn und Salzsäure reducirt und das gebildete Zinndoppelsalz der Amidoveratrumsäure direct, da die Salzsäureverbindung und noch mehr die freie Säure äusserst unbeständig sind, mit Glycerin nach Skraup's Methode condensirt.

31 Grm. des Zinndoppelsalzes, entsprechend 14·5 Grm. Amidosäure, 6 Grm. Nitrobenzol, 20 Grm. Glycerin und 22 Grm. concentrirter Schwefelsäure wurden im Ölbade am Rückflusskühler erhitzt. Bei 170° tritt die Reaction ein, die Masse färbt sich braun; nach einstündigem Erhitzen wird in Wasser gegossen und von nicht unbeträchtlichen Mengen eines sich ausscheidenden braunen Niederschlages abfiltrirt. Das Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff von Zinn vollständig befreit und der Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit durch Kochen ausgetrieben. Der sauren Lösung entzog Äther nur geringe Mengen schmieriger Substanz. Es wurde nun mit kohlensaurem Kalium alkalisch gemacht und wieder mit Äther geschüttelt. Die wässerige Lösung war nun roth, die ätherische hellgelb gefärbt und überdies hatte sich eine in beiden Flüssigkeiten unlösliche braune Schmiere ausgeschieden. Der Äther wurde klar abgezogen und abdestillirt, er hinterliess ein dunkelgelb gefärbtes, brennend schmeckendes Öl, dessen Geruch an jenen des Chinolins erinnert; es dunkelt beim Stehen an der Luft nach. Aus der braunen Schmiere und ebenso aus dem oben erwähnten, stark zinnhältigen braunen Niederschlage habe ich auf keine Weise brauchbare Producte isoliren können.

---

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch. IX. S. 938.

Das erhaltene Öl ist, wie ich vorgreifend mittheilen will, in der That ein Dimethoxylchinolin; die Ausbeute daran war eine sehr mässige. Bei der Condensation der Amidoveratrumsäure mit Glycerin wird also die Carboxylgruppe abgespalten.

Da es mir hauptsächlich darum zu thun war, zu constatiren, ob die erhaltene Base identisch oder isomer mit jener aus dem Papaverin ist, habe ich von der Bestimmung des Siedepunktes und von einer Reinigung durch Destillation abgesehen, die bei der geringen verfügbaren Menge wohl mit empfindlichen Verlusten verbunden gewesen wäre, umsomehr als der Siedepunkt kaum zur Entscheidung der offenen Frage etwas beigetragen hätte, da ja die isomeren Dimethoxylchinoline bei nahezu derselben Temperatur sieden dürften.

Das basische Öl wurde daher in verdünnter Salzsäure gelöst, von der es mit der grössten Leichtigkeit aufgenommen wird. Es wird zur Krystallisation eingedampft, wodurch weisse feine Nadeln des Hydrochlorats zur Ausscheidung kommen. Dieselben zerfliessen nicht an der Luft, sind aber in Wasser sehr leicht löslich, schwerer in Alkohol, so dass sie zur Reinigung daraus umkrystallisirt werden können. Die aus Wasser erhaltenen Krystalle enthalten Krystallwasser, das bei 110° leicht ausgetrieben wird.

0·4325 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben 0·2824 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2HCl$
HCl....	16·60	16·18

I. 0·4468 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 110° 0·0324 Grm. Wasser.

II. 0·4738 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 110° 0·0363 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2HCl+H_2O$
	I	II	
H_2O....	7·47	7·66	7·39

Versetzt man eine wässerige Lösung des salzsauren Dimethoxylchinolins mit Platinchlorid, so entsteht ein hellgelber pulvriger Niederschlag, der in Wasser nicht allzuschwer löslich ist, und daraus in sehr feinen mikroskopischen, zu Rosetten angeordneten Nadeln beim Erkalten ausfällt, welche die Zusammensetzung des Platinchloriddoppelsalzes zeigten.

0·3330 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben 0·4054 Grm. Kohlensäure, 0·926 Grm. Wasser und 0·0824 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_{11}H_{11}NO_2HCl)PtCl_4$
C	33·20	33·57
H	3·09	3·06
Pt....	24·68	24·69

Das lufttrockene Salz verlor bei 110° eine nicht ganz Einem Äquivalent Krystallwasser entsprechende Menge Wassers. 0·3392 Grm. Substanz verlor 0·0062 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_{11}H_{11}NO_2HCl)PtCl_4+H_2O$
H_2O....	1·83	2·24

Die Pikrinsäureverbindung der neuen Base wird erhalten durch Vermischen von Pikrinsäure und Base in alkoholischer Lösung oder durch Fällung des Chlorhydrates mit pikrinsaurem Ammoniak in wässeriger Lösung. Es ist ein voluminöser citronengelber Niederschlag, der in Alkohol ziemlich schwer löslich ist, aber aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt werden kann. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in zarten Nädelchen aus, die abfiltrirt und getrocknet, eine glänzende verfilzte Masse darstellen. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 257°, und beim Schmelzen zeigt sich stürmische Zersetzung; schon bei 235° fängt die Substanz an, sich allmählig zu schwärzen.

0·4809 Grm. Substanz gaben 0·0865 Grm. Kohlensäure und 0·1528 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2C_6H_2(NO_2)_3OH$
C....	48·18	48·80
H....	3·53	3·35

Das Chromat wird erhalten durch Versetzen des salzsauren Salzes der Base mit Kaliumbichromat. Es fällt in Form eines hellgelben Niederschlages nieder, der abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird, aus dem es sich beim Erkalten als hellgelber krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Unter dem Mikroskope erkennt man schöne, rosettenartig angeordnete Spiesse oder auch gewundene und vielfach verzweigte Nadeln. Beim Stehen an der Luft und am Lichte werden dieselben dunkler und missfärbig und verlieren ihren Glanz.

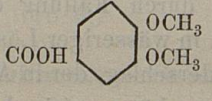
0·2980 Grm. Substanz gaben 0·0771 Grm. Chromoxyd.

In 100 Theilen:

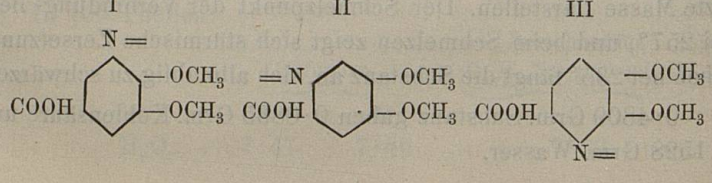
	Gefunden	Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO_2)_2H_2Cr_2O_7$
CrO_3....	34·23	33·60

Über die Stellung der beiden benachbarten $-OCH_3$-Gruppen zum Stickstoff ist Sicheres aus Vorliegendem nicht zu schliessen, da die Stellung der NO_2-Gruppe in der Nitroveratrumsäure nicht bekannt ist.

Die Veratrumsäure

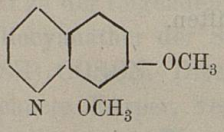


kann drei von einander verschiedene Mononitro-, respective Amidoverbindungen liefern:



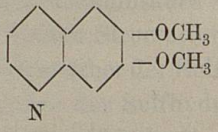
Die den Formeln I und III entsprechenden Amidosäuren können nur je ein Chinolinderivat durch Condensation mit Glycerin bilden, weil die NH_2-Gruppe in ihnen in der Orthostellung zu einem Methoxyl sich befindet. Unter der Voraussetzung, dass unter allen Umständen das CO_2 der Carboxylgruppe vor Eintritt der Condensation oder während derselben weggeht, müssten diese beiden isomeren Amidosäuren das identische Dimethoxylchinolin liefern.

A.

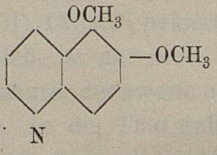


Die der Formel II entsprechende Amidoveratrumsäure hingegen kann unter der gleichen Voraussetzung zu zwei von einander verschiedenen Dimethoxylchinolinen führen.

B.



C.



Es könnte demnach aus der Nitroveratrumsäure mit unbekannter Stellung der Nitrogruppe jedes der drei überhaupt von der Theorie vorausgesehenen Dimethoxylchinoline entstanden sein.

Nach den bisher bei der Glycerincondensation mit aromatischen Säuren gemachten Erfahrungen ist aber eine Abspaltung von CO_2 vor, während oder nach der Reaction nicht zu erwarten, so dass, da die Bildung einer Benzocarbonsäure im vorliegenden Falle auch in untergeordneter Quantität nicht nachgewiesen werden konnte, die Vermuthung nahe liegt, die Kohlensäureabspaltung habe ihre Ursache darin, dass die Ringschliessung des Pyridinkernes dort vor sich geht, wo die Carboxylgruppe ausgelöst wird. Wenn diese Vermuthung richtig ist, so müsste in der Nitroveratrumsäure die NO_2-Gruppe eine

Orthostellung zur COOH-Gruppe einnehmen, das heisst, sie müsste nach Formel II oder III zusammengesetzt sein. Unter diesen beiden Formeln wäre dann III die wahrscheinlichere, weil unter Zugrundelegung derselben eine Chinolinbildung nur unter Austreibung von CO_2 stattfinden kann. In diesem Falle würde dem beschriebenen neuen Körper die Formel *A* zugesprochen werden müssen. Allerdings ist der Einwurf, dass die CO_2-Gruppe schon vor der Reaction unter dem Einflusse der hohen Temperatur und der Schwefelsäure ausgetrieben werden könne, nicht zu entkräften.

Über Sulfhydrylzimmtsäure und einige ihrer Derivate.

Von **Stanislaus Bondzyński.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1887.)

Den Ausgangspunkt zu der folgenden Arbeit bildet der von Nencki[1] entdeckte Sulfocyanäther der Sulfoglycolsäure — die Rhodaninsäure $= CH_2(SH).COSCN$. Dieser, durch seine Reactionsfähigkeit ausgezeichnete Körper, vereinigt sich auch mit Aldehyden[2] unter Abspaltung von Wasser zu krystallisirenden Producten, die wiederum, wie man aus Nachfolgendem ersehen wird, Muttersubstanzen einer ganzen Reihe von Verbindungen sein können.

Von den aldehydischen Derivaten der Rhodaninsäure waren bis jetzt nur die Äthyliden — $CH_3CH:C(SH).COSCN$ und die Benzylidenrhodaninsäure $C_6H_5CH:C(SH).COSCN$ bekannt. Wie aus den beiden Structurformeln ersichtlich, ist der erste Körper der Sulfocyanäther der Sulfhydrylcrotonsäure, der zweite aber der gleiche Äther der Sulfhydrylzimmtsäure. In der That gelang es uns durch Verseifen der Benzylidenrhodaninsäure mit Barytwasser die freie Sulfhydrylzimmtsäure darzustellen. Hierüber, sowie auch über die durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Benzylidenrhodaninsäure entstehende Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure:

$$C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\CH:C(OH).COSCN\end{cases}$$

habe ich gemeinschaftlich mit Dr. Ginsburg in den Berliner chemischen Berichten (Jahrg. 1886, S. 113) bereits eine kurze Mittheilung veröffentlicht. Die genauere Beschreibung dieser Säure, sowie ihr verwandter Verbindungen, ist der Gegenstand der im Nachfolgenden zu beschreibenden Versuche.

---

[1] Journ. f. prakt. Ch. N. F. Bd. 16, 1877.

[2] Berl. chem. Ber. Jahrg. 1884, S. 2278.

Sulfhydrylzimmtsäure.

Zur Darstellung dieser Säure habe ich mir zunächst grössere Mengen der Benzylidenrhodaninsäure bereitet.

100 Grm. Rhodaninsäure werden in 500 Grm. 90% Alkohol gelöst und mit 300 Grm. conc. Schwefelsäure vermischt. Die Lösung am Rückflusskühler auf warmen Wasserbade gehalten und allmälig unter Umschwenken mit 150 Grm. Benzaldehyd versetzt. Nach vollendeter Reaction und Erkalten wurde das Product mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt etwa 90% von der nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CHO + CH_2(SH).COSCN = C_6H_5CH:C(SH).COSCN + H_2O$$

berechneten Menge. Um daraus die Sulfhydrylzimmtsäure zu erhalten, werden je 10 Gewichtstheile des Esters mit 250 Theilen 20% Barytwasser auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden geht fast alles in Lösung und ist die Verseifung vollendet. Aus dem klaren Filtrate fällt nach Zusatz von Salzsäure die Sulfhydrylzimmtsäure als ein voluminöser gelber Niederschlag aus. In dem Filtrate davon ist Rhodanwasserstoff nachweisbar.

Die Ausbeute betrug in einem Falle: aus 40 Grm. Benzylydenrhodaninsäure 32 Grm. der neuen Verbindung. Die Sulfhydrylzimmtsäure ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Die lufttrockene Substanz enthält kein Krystallwasser. Im Capillarröhrchen schmilzt sie bei 119°. Die trockenen Krystalle sind gelblich gefärbt und haben einen schwachen, an Zimmt erinnernden Geruch. Die Elementaranalysen des im Exsiccator getrockneten Productes ergaben mir folgende Zahlen:

1. 0·2041 Grm. der Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0·4503 Grm. CO_2 und 0·0900 Grm. H_2O oder 60·12% C. und 4·89% H.
2. 0·2995 Grm. der Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung nach der Carius'schen Methode 0·3834 Grm. $BaSO_4$ oder 17·63% S.

Die erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel $C_9H_8SO_2$, welche verlangt:

C.....60·00%
H..... 4·44
S.....17·22

Barytwasser verseift also die Benzylidenrhodaninsäure und der neue Körper ist eine Zimmtsäure, in welcher ein Wasserstoffatom durch Sulfhydryl ersetzt ist:

$$C_6H_5CH:C(SH).COSCN + H_2O = C_6H_5.CH:C(SH).CO_2H + HSCN$$

Wie aus der Formel ersichtlich, ist die Sulfhydrylzimmtsäure zweiatomig und einbasisch. Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser und in Alkohol leicht löslich. Beim Verdunsten der Lösungen hinterbleiben die Salze als amorphe, harzige, braungelbe Masse. Auch das Barium- und Magnesiumsalz konnte ich nicht krystallinisch erhalten. Die ammoniakalische Lösung der Säure gibt mit Kupfersulfatlösung einen schmutziggrünen Niederschlag. Ebenso wird durch essigsaures Blei die alkoholische Lösung der Sulfhydrylzimmtsäure in amorphen gelblichen Flocken gefällt. Das Bleisalz ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Wird eine neutrale Lösung des sulfhydrylzimmtsauren Ammoniaks mit Silbernitrat versetzt, so entsteht ein gelblicher amorpher Niederschlag, der sich in Ammoniak leicht löst und durch Salpetersäure daraus wieder gefällt wird. Dieser mit Wasser gut ausgewaschene und über H_2SO_4 getrocknete Niederschlag, ergab mir bei der Silberbestimmung 54·39% Ag. Die Formel $C_9H_6SO_2Ag_2$ verlangt 54·79% Ag. Es sind also die beiden Wasserstoffe durch Metall ersetzt worden.

Wird Sulfhydrylzimmtsäure in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einer Auflösung von Jod ebenfalls in Schwefelkohlenstoff versetzt, so bleibt auch nach längerem Stehen die Flüssigkeit durch Jod gefärbt. Eine directe Addition von Jod, wie ich es nach der Analogie mit Zimmtsäure erwartete, findet nicht statt. Es genügt aber ein Zusatz von nur wenigen Tropfen Wasser, um die Jodfärbung zum Verschwinden zu bringen. Setzt man dann zu der Lösung abwechselnd Jod und Wasser, bis die Färbung nicht mehr verschwindet hinzu, so entsteht ein gelber krystallini-

scher Niederschlag, der abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und zwischen Fliesspapier ausgetrocknet wurde.

Die abgepresste Substanz habe ich dann noch mit Ligroin gewaschen und aus heissem Benzol umkrystallisirt. Die so erhaltene, in schönen, gelben Nadeln krystallisirende Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwieriger in Benzol, fast unlöslich in Ligroin und kann durch dieses letzte Lösungsmittel von der Sulfhydrylzimmtsäure getrennt werden, die darin leicht löslich ist. In Wasser ist der Körper ganz unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 179° C. Die zur Analyse verwendete Substanz wurde noch zwei Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Uber Schwefelsäure getrocknet, ergab sie mir folgende Zahlen:

1. 0·198 Grm. der Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0·4401 Grm. CO_2 und 0·077 Grm. H_2O oder 60·61% C und 4·37% H.
2. 0·2378 Grm. der Substanz gaben 0·5297 Grm. CO_2 und 0·0936 Grm. H_2O oder 60·74% C und 4·39% H.
3. 0·2061 Grm. der Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung nach der Carius'schen Methode 0·262 Grm. $BaSO_4$ oder 17·43% S.

Die erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel $C_{18}H_{14}S_2O_4$.

	Theorie	Versuch		
		1	2	3
C_{18}	60·33%	60·61%	60·74%	—
H_{14}	3·91	4·37	4·39	—
S_2	17·87	—	—	17·43%
O_4	17·87	—	—	—

Jod addirt sich also an die Sulfhydrylzimmtsäure nicht, sondern wirkt oxydirend. Die Bildung der neuen Verbindung, die ich Disulfidzimmtsäure nennen werde, erfolgt so, dass Jod, indem er sich mit den Wasserstoffatomen des Wassers zu Jodwasserstoff verbindet, den Sauerstoff frei macht, welcher dann die zwei Sulfhydrylwasserstoffe zu Wasser oxydirt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH:C(SH).CO_2H \\ \qquad\qquad\qquad + H_2O + J_2 = 2HJ + H_2O + \\ C_6H_5.CH:C(SH).CO_2H \end{array}$$

$$\begin{array}{r} + C_6H_5.CH:C.CO_2H \\ | \quad\;\; \\ S \quad\;\; \\ | \quad\;\; \\ S \quad\;\; \\ | \quad\;\; \\ C_6H_5.CH:C.CO_2H. \end{array}$$

Die obige Gleichung drückt auch die moleculare Structur der neuen Verbindung aus.

Es ist dies ein neuer Fall zu den zahlreich bekannten, wo organische Verbindungen, die Sulfhydrylgruppe enthalten, durch Einwirkung oxydirender Agentien in ihre Disulfidverbindungen übergehen.

Eine der Disulfidzimmtsäure nahe verwandte Verbindung hat vor kurzen J. M. Lovén[1] mittelst der Perkin'schen Reaction aus Thiodiglykolsäure und Benzaldehyd erhalten. Die von ihm erhaltene Substanz, die er schwefelsubstituirte Zimmtsäure nennt hat folgende Structur:

$$\begin{array}{r} C_6H_5.CH:C.CO_2H \\ | \quad\;\; \\ S \quad\;\; \\ | \quad\;\; \\ C_6H_5.CH:C.CO_2H \end{array}$$

Das Natronsalz der Disulfidzimmtsäure ist in Wasser leicht, dagegen in Alkohol fast unlöslich. Es kann daher vortheilhaft so bereitet werden, dass eine verdünnte alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischem Natronhydrat bis zur alkalischen Reaction vermischt wird. Sofort entsteht ein orangegelber, flockiger, amorpher Niederschlag, der abfiltrirt und auf dem Filter, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction im Filtrate, ausgewaschen wurde. Das zwischen Fliesspapier ausgepresste und über H_2SO_4 getrocknete Salz ergab mir bei der Analyse folgende Zahlen:

1. 0·2253 Grm. des Salzes mit H_2SO_4 im Tiegel erhitzt, gaben 0·0807 Grm. Na_2SO_4 oder 11·60% Na.

---

[1] Berl. chem. Ber. 1885, S. 3242.

2. 0·2266 Grm. des Salzes bei der Schwefelbestimmung nach Carius'schen Methode gaben 0·2572 Grm. $BaSO_4$ oder 15·60% S.

Die Formel $C_{18}H_{12}Na_2S_2O_4$ verlangt:

11·44% Na
15·9 S

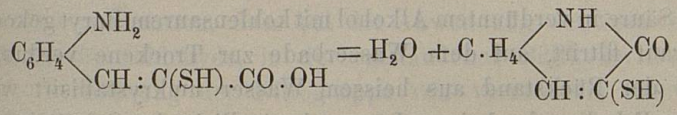
Das Kalisalz ist dagegen sowohl in Alkohol, wie in Wasser leicht löslich. Das Barium- und Magnesiumsalz sind nicht krystallinisch, in Wasser leicht löslich. Die Salze der schweren Metalle, wie Blei, Silber und Kupfer sind ebenfalls amorph und in Wasser unlöslich. Der Bildung der Disulfidzimmtsäure aus der Sulfhydrylverbindung habe ich schon in meiner ersten Mittheilung in den Berliner chemischen Berichten erwähnt. Ich hatte damals jedoch den Körper nicht ganz rein, nur aus Benzol umkrystallisirt, zur Analyse verwendet. Ich erhielt damals für Kohlenstoff und Wasserstoff zu hohe Zahlen und da ich das Jod in alkoholischer Lösung angewandt habe, so glaubte ich den Athyläther der Disulfidzimmtsäure vor mir zu haben. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aber des Productes habe ich mich überzeugt, dass meine Annahme nicht richtig war. Auch bei Anwendung der alkoholischen Jodlösung entsteht nur die freie Disulfidzimmtsäure.

Ähnlich wie Jod wirkt auch Brom auf die Sulfhydrylzimmtsäure, nur ist die Einwirkung viel heftiger. Wird die Operation in Schwefelkohlenstoff vorgenommen, so entweicht reichlich Bromwasserstoff und die Ausbeute ist viel geringer. Das erhaltene Product aus Benzol, hernach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erwies sich jedoch als Disulfidzimmtsäure vom Schmelzpunkt 178° C.

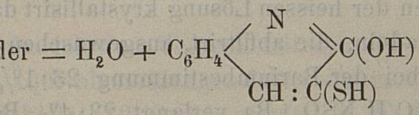
Die Addition von Jodwasserstoff oder Bromwasserstoff an die Sulfhydrylzimmtsäure ist mir ebenfalls nicht gelungen. Sulfhydrylzimmtsäure wurde mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig drei Stunden lang auf 100° in zugeschmolzenem Rohre erhitzt. Ich erhielt dabei ein, in weissen Nadeln krystallisirendes Product, das jedoch kein Brom enthielt; wesshalb ich die Substanz, zumal sie nur in geringer Menge erhalten wurde, nicht weiter untersuchte.

Die Nitro- und Amidoderivate der Sulfhydrylzimmtsäure.

Das Hauptinteresse, welches die Sulfhydrylzimmtsäure für mich hatte, lag in der Möglichkeit der Darstellung der Orthoamidosulfhydrylzimmtsäure, um hieraus durch innere Condensation zu analogen, aber schwefelhaltigen Verbindungen zu gelangen, wie sie aus der Orthoamidozimmtsäure erhältlich sind. Das Sulfhydrylcarbostyril, respective das Sulfhydryloxychinolin würde zum Beispiel nach folgender Gleichung entstehen:



oder



Ebenso konnte man erwarten aus Orthonitro- oder amidosulfhydrylzimmtsäure, Verbindungen aus der Indigogruppe zu erhalten.

Mehrfach modificirte Versuche, direct die Sulfhydrylzimmtsäure zu nitriren, fielen ungünstig aus. Die Einwirkung ist ziemlich heftig, es gelang mir jedoch nicht in erheblichen Mengen ein brauchbares Product zu isoliren.

Mit Rücksicht auf leichter zu beschaffendes Material versuchte ich daher den Sulfocyanäther der Sulfhydrylzimmtsäure, die Benzylidenrhodaninsäure, zu nitriren um durch nachheriges Verseifen die freie Amidosäure zu bekommen.

10 Grm. der Benzylidenrhodaninsäure wurden in ein kalt gehaltenes Gemisch von 100 Grm. Salpetersäure (sp. Gew. 1·4) und 150 Grm. concentrirter Schwefelsäure allmälig eingetragen. Die Einwirkung ist so heftig, dass das Glas stets im Eise gehalten werden muss. Es erfolgte keine vollständige Lösung, wesshalb ich den Kolben noch zwei Tage lang bei der Zimmertemperatur stehen liess und obgleich auch jetzt keine vollständige Lösung eintrat, wurde die Flüssigkeit in viel Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. Nach dem Auspressen zwischen Fliesspapier behandelte ich das Rohproduct mit heissem Alkohol. Man konnte gleich sehen, dass hier

ein Gemenge vorlag, indem sich ein Theil in Alkohol leicht, ein anderer schwierig löste. Nach Erkalten der Lösung wurde daher filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade verdunstet. Es hinterblieb ein in hellgelben rhombischen Säulen krystallisirender Körper, der nach dreimaligem Umkrystallisiren zwischen 245° und 248° schmolz und bei der Verbrennung Zahlen ergab, welche ziemlich der Zusammensetzung einer Nitrosulfhydrylzimmtsäure entsprachen. Völlig rein habe ich die Nitroverbindung aus dem Barytsalze dargestellt. Dieses Salz wird erhalten, wenn die Lösung der Säure in verdünntem Alkohol mit kohlensaurem Baryt gekocht, hierauf filtrirt, auf dem Wasserbade zur Trockene verdunstet und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Beim Erkalten der heissen Lösung krystallisirt das Salz in langen gelblichen Nadeln, die abfiltrirt, ausgewaschen und über H_2SO_4 getrocknet, bei der Bariumbestimmung 23·1% Ba enthielten. Die Formel $(C_9H_6NSO_4)_2Ba$ verlangt 23·4% Ba. Den Rest des Salzes habe ich in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedene, aus Alkohol umkrystallisirte freie Nitrosulfhydrylzimmtsäure schmolz im Capillarröhrchen bei 240° C. und eine Stickstoffbestimmung ergab mir folgende Zahlen:

0·2946 Grm. der Säure gaben im Zulkowsky'schen Apparate über 25% Kalilauge 17·2 CC. N bei 15° C. und 703 Mm. Barometerstand oder 6·4% N. Die Formel $C_9H_7NSO_4$ verlangt 6·22% N.

Welche von den isomeren Nitroverbindungen hier vorlag, konnte ich bei der geringen Ausbeute nicht bestimmen. Ebenso gelang es mir nicht, das zweite in Alkohol unlösliche Product zu charakterisiren.

Der Körper wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, worin er schwer löslich ist, hatte den Schmelzpunkt bei 263° bis 265°. Der gefundene Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff entsprachen der Formel einer Nitrobenzylidenrhodaninsäure; dagegen wurde der Schwefel, nach der Carius'schen Methode bestimmt, zu niedrig gefunden: 12·5% statt 23·91% S. Jedenfalls zeigten mir diese Nitrirungsversuche, dass die Darstellung der Nitro-, respective Amidoverbindungen der Sulfhydrylzimmtsäure auf diesem Wege nur mit Aufopferung einer grossen Menge des Materials erreichbar sei.

Ich habe daher, um meinen Zweck zu erreichen, einen anderen, und zwar folgenden Weg eingeschlagen:

Benzaldehyd condensirt sich mit Rhodaninsäure zu dem Sulfocyanäther der Sulfhydrylzimmtsäure und man konnte erwarten, dass Nitrobenzaldehyde unter ähnlichen Bedingungen sich analog verhalten werden.

Während bei der directen Nitrirung der Sulfhydrylzimmtsäure respective deren Esters, der Benzylidenrhodaninsäure, bei geringer Ausbeute verschiedene erst zu trennende Producte entstehen, war hier zu erwarten, dass bei der Anwendung des Para- oder Orthonitrobenzaldehyds, in der entstandenen Sulfhydrylzimmtsäure die Stellung der Nitrogruppe von vorneherein gegeben sein wird.

Zunächst habe ich den Versuch mit dem (*p*) Nitrobenzaldehyd angestellt. Äquivalente Mengen der Rhodaninsäure (10 Grm.) und des Nitroaldehyds (12 Grm.) wurden in 50 CC. warmen absolutem Alkohol gelöst und mit 30 Grm, concentrirter Schwefelsäure auf einmal versetzt. Man lässt den Kolben unter Umrühren etwa eine halbe bis eine ganze Stunde auf dem warmen Wasserbade stehen, bis die Flüssigkeit krystallinisch erstarrt. Die Krystallmasse wird mit viel Wasser versetzt, abfiltrirt, ausgewaschen und zwei Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Das über H_2SO_4 getrocknete Product ergab mir folgende Zahlen:

1. 0·1782 Grm. der Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, ergaben 0·2964 Grm. CO_2 und 0·0438 Grm. H_2O oder 45·36% C und 2·73% H.
2. 0.2256 Grm. der Substanz bei der Stickstoffbestimmung ergaben 21·5 CC. N bei 16° C. und 707 Mm. Barometerstand oder 10·32% N.
3. 0·1782 Grm. der Substanz bei der Schwefelbestimmung nach der Methode von Liebig gaben 0.3041 Grm. $BaSO_4$ oder 23·46 % S.
4. 0·1736 Grm. der Substanz nach derselben Methode verbrannt, gaben 0·3016 Grm. $BaSO_4$ oder 23·86% S. Die Formel der Nitrobenzylidenrhodaninsäure

$C_6H_4\begin{cases}NO_2\ (p)\\ CH{:}C(SH).COSCN\end{cases}$ verlangt:

	Theorie	Versuch 1.	Versuch 2.
C_{10}	45·11%	45·36%	
H_6	2·21	2·73	—
N_2	10·52	10·32	—
S_2	23·91	23.46	23·86%
O_3	18·04	—	—

Die Paranitrobenzylidenrhodaninsäure krystallisirt aus Alkohol, worin sie leicht löslich ist, in langen, gelben Nadeln, welche bei 250° bis 252 schmelzen, wobei aber theilweise Zersetzung stattfindet. In Wasser ist sie unlöslich. Um die freie (*p*) Nitrosulfhydrylzimmtsäure zu erhalten, habe ich 5 Grm. des Sulfocyanäthers mit 50 Grm. krystallisirten Barythydrats in 250 CC. Wasser in der Wärme gelöst. Es entsteht zunächst das Bariumsalz der Verbindung, das beim Erkalten der Lösung sich als ein gallertiger, amorpher, in heissem Wasser löslicher Niederschlag absetzt. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade gibt die angesäuerte Flüssigkeit die charakteristische Rhodanreaction. Es wurde daher filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert: es scheidet sich sofort ein weisser, krystallinischer Körper aus, der sich jedoch an der Luft rasch bräunt und in eine harzige, amorphe Masse verwandelt. Ich versuchte das Harz in Ammoniak zu lösen und von neuem mit Salzsäure zu fällen. Es fiel jetzt auch das Product, wenn auch in geringerer Menge krystallinisch aus, das aber wiederum sofort verharzte. In Alkohol, Äther und Benzol war dieses Harz sehr leicht löslich, krystallisirte jedoch nicht daraus. Ob hier die (*p*) Nitrosulfhydrylzimmtsäure oder ein weiteres Umwandlungsproduct vorlag, bleibt unentschieden. Ich habe die Frage nicht weiter verfolgt, da ich mich hauptsächlich für die Verbindungen der Orthoreihe interessirte. Die Orthonitrobenzylidenrhodaninsäure wird auf ganz gleiche Weise wie die Paraverbindung erhalten. Die Ausbeute ist ziemlich günstig. Aus 25 Grm. Rhodaninsäure erhielt ich 37 Grm. der neuen Substanz, entsprechend 74% der theoretischen Ausbeute. Der Körper ist ebenfalls in Wasser unlöslich, viel leichter löslich in Alkohol, als die (*p*) Verbindung. Leicht löslich in Alkalien. In Ammoniak gelöst, fällt er durch Salzsäure als ein

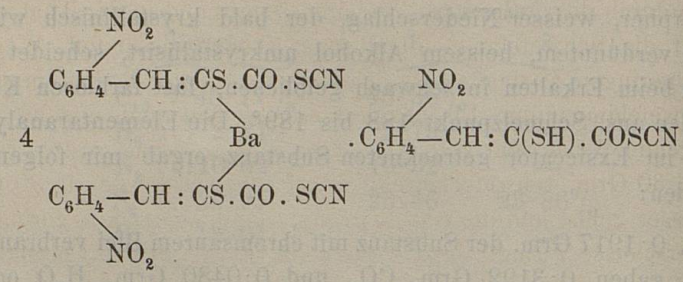
amorpher, weisser Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisirt, scheidet er sich beim Erkalten in schwach gelblichen, fast farblosen Krystallen aus. Schmelzpunkt 188 bis 189°. Die Elementaranalyse der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab mir folgende Zahlen:

1. 0·1917 Grm. der Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0·3192 Grm. CO_2 und 0·0480 Grm. H_2O oder 45·41% C und 2·78% H.
2. 0·1838 Grm. der Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 17·1 CC. N bei 18·5° C und 714 Mm. Barometerstand oder 10·10% N.
3. 0·2008 Grm. der Substanz bei der Schwefelbestimmung nach der Methode von Carius gaben 0·3498 Grm. $BaSO_4$ oder 23·94% S. Diese Zahlen entsprechen der Formel der Nitrobenzylidenrhodaninsäure =

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NO_2 \\ CH:C(SH)\overset{(o)}{.}COSCN \end{matrix}\right.$$, welche verlangt:

Theorie	Versuch
C_{10} . . . 45·11%	45·41%
H_6 . . . 2·21	2·78
N_2 . . . 10·52	10·10
S_2 . . . 23·91	23·94
O_3 . . . 18·04	—

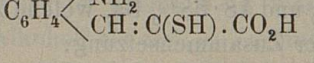
Versuche, die Nitroverbindung, zu verseifen, fielen nicht günstig aus. Vermischt man die Substanz mit 5% Barytwasser, so entsteht zunächst ein saures Bariumsalz, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Aus der heissen Lösung scheidet sich das Salz anfangs gallertig. Nach wiederholtem Umkrystallisiren erhielt ich es in orangefärbigen Krystallen. Drei Bariumbestimmungen in Präparaten verschiedener Darstellung ergaben 18·81%, 18·85% und 18·58% Ba, welche Zahlen einem sauren Salze von folgender Zusammensetzung:



das 18·6% Ba verlangt, entsprechen.

Als ich die (*o*) Nitrobenzylidenrhodaninsäure mit der zehnfachen Menge krystallisirten Barythydrats auf dem Wasserbade erwärmte, fand die Verseifung statt. Die tief blutrothe Lösung wurde filtrirt und mit Salzsäure zersetzt, es fiel jedoch dabei nichts aus. Es wurde daher aus der ganzen Lösung das Barythydrat durch Kohlensäure entfernt und das Filtrat von kohlensaurem Baryt auf dem Wasserbade eingeengt. Ich erhielt ein in Wasser sehr leicht lösliches, in Alkohol unlösliches Salz, das durch wiederholte Auflösung in Wasser und Fällung mit Alkohol ganz frei von Rhodanbarium erhalten wurde. Leider konnte ich wegen der geringen Menge des Productes das Salz nicht analysiren.

Um die Nitrogruppe zu reduciren, habe ich anfangs alkoholisches Schwefelammonium angewendet. Bei Erwärmen damit auf dem Wasserbade, sei es in offenen Gefässen, sei es in zugeschmolzenem Rohr, findet in wenigen Minuten die Einwirkung statt. Es scheidet sich neben Schwefel in geringer Menge auch ein krystallinischer Körper ab, welcher in Benzol oder Ligroin unlöslich, in Alkohol löslich ist. Ich habe die Substanz durch Umkrystallisiren aus Alkohol und hierauf wiederholtes Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure rein erhalten. Leider ist die Ausbeute nur gering und in der alkoholischen Schwefelammonlösung war nicht viel mehr von der Substanz enthalten. Eine Stickstoffbestimmung in der Substanz ergab 7·20% N, welche Zahl der Formel der Amidosulfhydrylzimmtsäure:



entspricht. Berechnet 7·12% N. Neben der Reduction findet

also durch das Ammoniak Verseifung statt und in der That enthielt die Schwefelammoniumlösung Rhodanwasserstoff. Wegen der geringen Ausbeute habe ich bei wiederholter Reduction statt Schwefelammonium Eisenoxydul angewendet und erzielte auf folgende Weise sehr gute Ausbeute.

30 Grm. schwefelsaures Eisenoxydulsalz werden in 80 CC. Wasser gelöst und die warme Lösung mit Ammoniak in geringem Überschusse zerlegt. Jetzt wurden der noch warmen Flüssigkeit 3 Grm. des Nitroproductes in Alkohol gelöst, hinzugegossen, umgerührt und rasch am Aspirator abfiltrirt. Das tief roth gefärbte, ammoniakalische Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei ein voluminöser, rother Niederschlag entstand. Dieser in Wasser unlösliche Körper wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt, woraus er sich beim Erkalten in schönen, blutrothen, atlasglänzenden Krystallen abscheidet. Wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und über H_2SO_4 getrocknet, ergab der Körper bei der Elementaranalyse der Amidobenzylidenrhodaninsäure entsprechende Zahlen:

1. 0·2625 Grm. der Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0.4862 Grm. CO_2 und 0.0890 Grm. H_2O oder 50·51% C und 3·76% H.
2. 0·1393 Grm. der Substanz ergaben bei der Stickstoffbestimmung 14·9 CC. N. bei 17° C. und 722 Mm. Barometerstand oder 11·79% N.
3. 0·1062 Grm. der Substanz bei der Schwefelbestimmung nach der Methode von Carius gaben 0·2116 Grm. $BaSO_4$ oder 27·39% S.

Diese Zahlen entsprechen der Formel der Amidobenzylidenrhodaninsäure, welche verlangt:

	Theorie	Versuch
C_{10}	50·84%	50·51%
H_8	3·39	3·76
N_2	11·86	11·79
S_2	27·11	27·39
o	6·77	—

Die (*o*) Amidobenzylidenrhodaninsäure:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH:C(SH).COSCN\end{cases}$$

zeigt wegen der Sulfhydrylgruppe noch saure Eigenschaften. Sie löst sich in Alkalien und wird durch verdünnte Säuren daraus gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst sie ohne Veränderung mit citronengelber Farbe auf. Wasserzusatz fällt sie daraus in hell gelben Nadeln, welche, auf ein Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen, die charakteristische blutrothe Farbe annehmen. Wahrscheinlich bildet sich ein in hellgelben Nadeln krystallisirendes, schwefelsaures Salz, das aber schon durch Wasser zerlegt wird. Trocken erhitzt, werden die rothen Krystalle bei etwa 200° C. ebenfalls gelb, auf 265—269° erhitzt, zersetzte sich die Säure vollständig. Bei vorsichtigem Erwärmen im Reagensröhrchen sublimirt sie theilweise und es setzen sich gelbe Kryställchen an dem oberen Theile des Röhrchens ab. Die Reduction mittelst Eisenoxydul ist ganz glatt. Die Ausbeute beträgt 70% der theoretisch berechneten Orthoamidobenzylidenrhodaninsäure. Mit dem sechs- bis achtfachen Gewichte Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht, löst sie sich allmälig darin auf. Wird die Flüssigkeit filtrirt, bevor noch eine vollständige Lösung erfolgte, so erhält man zwei acetylirte Producte und zwar ist die im Anhydrid gelöste, die Diacetylverbindung. Die warm filtrirte Lösung wurde in Wasser gegossen. Nach vollständiger Zersetzung des Anhydrids krystallisirt die Diacetylverbindung aus. Dieser Körper ist in Ammoniak leicht löslich und wird daraus unverändert durch Säuren gefällt. In kochendem Wasser ist er ebenfalls ein wenig löslich, sehr leicht in Alkohol. Wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und über H_2SO_4 getrocknet, enthielt dieses, in goldgelben Nadeln krystallisirende Product 8·61% N und 20·14% S. Die Formel $C_{10}H_6(C_2H_3O)_2N_2S_2O$ verlangt:

N..... 8·75%
S.....20·00

Der Schmelzpunkt der Diacetylverbindung liegt bei 189° C. Der in Anhydrid ungelöste Theil ist nicht etwa die unveränderte Amidosäure, sondern das Monoacetylproduct. Auch dieser Körper ist in Ammoniak leicht löslich und wird durch Säuren unverändert daraus gefällt. In Alkohol ist er sehr schwer löslich und

krystallisirt aus der heissen Lösung in langen, citronengelben Nadeln. Einmal aus Alkohol umkrystallirt und über H_2SO_4 getrocknet, enthielt dies Product:

N..... 9·72%
S.....22·96

Die Formel $C_{10}H_7(C_2H_3O)N_2S_2O$ verlangt:

N.....10·03%
S.....23·02

Im Capillarröhrchen schmilzt diese Verbindung bei 280° bis 285°, wobei sie sich aber gänzlich zersetzt.

Welche Wasserstoffe der Amidobenzylidenrhodaninsäure durch Acetyl ersetzt sind, kann kaum zweifelhaft sein. Die Löslichkeit der beiden Acetylderivate in Alkalien spricht für die Gegenwart der Sulfhydrylgruppe und es sind jedenfalls die beiden Amidowasserstoffe, welche successive durch Acetyl ersetzt wurden.

Der Versuch, die (*o*) Amidobenzylidenrhodaninsäure zu verseifen, gab mir kein günstiges Resultat, vielleicht nur desshalb, weil ich mit zu geringen Mengen der Substanz operirte. 3 Grm. (*o*) Amidobenzylidenrhodaninsäure wurden mit der zehnfachen Menge Barythydrat in 20% Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Der Körper ging ganz in Lösung, unter Abspaltung von Rhodanwasserstoff. Da weder durch Salzsäure noch durch Essigsäure etwas aus der Lösung gefällt wurde, so habe ich aus der Flüssigkeit das Barythydrat durch Kohlensäure entfernt, und das Filtrat eingedampft. Es hinterblieb ein schmutziggelber, harziger Rückstand, aus welchen aber die freie (*o*) Amidosulfhydrylzimmtsäure zu isoliren mir nicht gelang. Die Vermuthung liegt nahe, dass beim Eindampfen des Barytsalzes eine Condensation stattgefunden habe, namentlich da ich durch Reduction des Sulfocyanäthers der (*o*) Nitrosulfhydrylzimmtsäure mittelst Schwefelammonium einen krystallinischen Körper erhielt, der aller Wahrscheinlichkeit nach die gesuchte (*o*) Amidosulfhydrylzimmtsäure war. So weit sind meine Untersuchungen gediehen, als ich durch Mangel an Zeit und Material dieselben abbrechen musste, ohne zu den mich besonders interessirenden Conden-

sationsproducten der (*o*) Amidosulfhydrylzimmtsäure zu gelangen. Überblickt man nun die ganze Reihe der von mir dargestellten Verbindungen, so sind das alles schön krystallisirende, schwer lösliche, meistens gelb gefärbte Substanzen. Ob die (*o*) Amidosulfhydrylzimmtsäure irgend welche schwefelhaltige Producte von tinctoriellen Eigenschaften geben wird, ist mir nicht wahrscheinlich. Vielleicht gerade wegen der Gegenwart des Sulfhydryls im Molekül finden leicht Verharzungen statt, wodurch die Reindarstellung der Condensationsproducte erschwert wird. Allerdings sind die von mir erhaltenen Verbindungen erst daraufhin zu untersuchen. Mit den stets nur geringen disponiblen Mengen konnte ich kaum ihre Zusammensetzung und Eigenschaften feststellen.

Ich habe versucht die (*o*) Amidobenzylidenrhodaninsäure zu diazotiren, erhielt aber hierbei nur gelbe amorphe Producte, die durch Wasser unter Stickstoffentwicklung sich zersetzten.

Nencki's Laboratorium in Bern.

Über elektromotorische Verdünnungsconstanten.

(II. Mittheilung.)

Von **Julius Miesler.**

(Aus dem phys.-chem. Laboratorium der k. k. Universität in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1887.)

Im Anschlusse an meine erste Mittheilung über die elektromotorischen Verdünnungsconstanten von Silber- und Kupfersalzen (Sitzungsber. der kais. Akad. XCV. Band, II. Abth., März-Heft, Jahrgang 1887), erlaube ich mir der hohen Akademie über die günstigen Resultate bei der Bestimmung der Verdünnungsconstanten des Cadmiumacetats und Cadmiumsulfats, der Haloidsalze des Zinks zu berichten. Bei Cadmiumnitrat, den Haloidsalzen von Kupfer, Platin und Quecksilber, ferner bei organischen Zinksalzen, bei Kali-Aluminium-Sulfat und endlich bei Natriumsalzen konnte ich keine Verdünnungsconstante bestimmen.

Bisher wurde bei allen Salzen die Untersuchung geführt, indem man nur Elektroden verwendete, die keinerlei Strom gaben. Stellt man nämlich die Elektroden in ein Gefäss, das nur Lösung eines und desselben Salzgehaltes enthält und die Elektroden geben einen Strom, so kann dieser Strom entweder in einer Zersetzung der Lösung oder in einer Ungleichheit der Oberflächen oder des Metalls der Elektroden begründet sein. Mit welcher von beiden Erscheinungen man es zu thun hat, erkennt man leicht daran, dass man die Elektroden zuerst in jene Lösung einsetzt und beobachtet, welche Richtung der Strom hat, den sie geben. Dann vertauscht man sie und beobachtet, nach welcher Richtung jetzt der Strom läuft. Geht er in derselben Richtung wie bei der früheren Stellung, so ist offenbar die Lösung zersetzt, dann muss frische Lösung hergestellt werden; geht er in der entgegengesetzten Richtung, so ist eine Ungleichheit der Elektroden vorhanden nnd diese müssen dann ausgeglichen werden. Nun stösst aber die Herstellung gleicher Elektroden oft auf grosse Schwierigkeiten und ist sehr zeit-

raubend. Ich benützte daher zwei Wege, um, ohne ausgeglichene Elektroden zu haben, trotz Polarisation derselben die Verdünnungsconstante bestimmen zu können. Bei der ersten Methode brachte ich die polarisirten Elektroden in eine der U-Röhren, welche die Lösungen für das erst zu bildende Concentrationselement enthielten und zwar so, dass ihr Polarisationsstrom gleiche Richtung haben musste mit dem Strome der zu bildenden Kette. Dann compensirte ich zuerst den Polarisationstrom am Kreiscompensator des Universalgalvanometers mit Hilfe des Spiegelgalvanometers und des Capillarelektrometers. Dann erst bildete ich das Concentrationselement und compensirte den Strom, den es mir gab. Da nun die Elektroden so gestellt waren, dass ihr Polarisationstrom gleich gerichtet mit dem Concentrationsstrom war, so summirten sich Polarisationsstrom und Concentrationsstrom; die Ziffer, die ich nach Zusammensetzung des Elementes ablas, stellte mir daher die Summe beider Ströme dar. Dann nahm ich das Concentrationselement wieder auseinander, stellte die Elektroden wieder in ein Gefäss mit Lösung gleichen Salzgehaltes und mass jetzt die Polarisation der Elektroden. War sie gleich der Polarisation vor Zusammensetzung der Concentrationskette oder doch nur um minimale Beträge davon verschieden, so konnte ich die Messung als genau betrachten. Ich erhielt dann die Höhe des Concentrationsstromes, indem ich von der Ziffer, die mir die Summe des Polarisationsstromes der Elektroden und des Concentrationsstromes vorstellte, die Ziffer der Ablesung für den Polarisationsstrom allein subtrahirte. Bei der zweiten Methode verfuhr ich umgekehrt. Zuerst mass ich wieder die Höhe des Polarisationsstroms der Elektroden. Dann bildete ich das Concentrationselement. In dasselbe setzte ich die Elektroden aber so ein, dass ihr Strom dem der Concentrationskette entgegengesetzt laufen musste. Bei der ersten Methode waren Polarisationsstrom und Concentrationsstrom gleich gerichtet. Die Ablesung, die ich erhielt, gab mir die Summe beider; bei der zweiten Methode lief ja der Concentrationsstrom dem Polarisationsstrom entgegen, somit ergab mir die Ablesung die Differenz beider. Um daher die Grösse des Concentrationsstromes zu erfahren, brauche man nur vom Polarisationsstrome die Differenz, die man nach der Bildung des Elementes abgelesen, zu sub-

trahiren, vorausgesetzt, dass der Polarisationsstrom vor und nach der Messung sich gar nicht, oder doch nur verschwindend gering verändert hatte.

An die sechs Salze, über die ich in meiner ersten Mittheilung berichtete, schliessen sich die folgenden.

7. Cadmiumsulfat.

Die Ermittlung der Verdünnungsconstante dieses Salzes gestaltete sich ziemlich langwierig. Gleiche Elektroden dadurch herzustellen, dass man sie in einem Gefässe mit Cadmiumsulfat selbst tagelang in kurzen Schluss stellte, war unmöglich. Ich versuchte desshalb die Elektroden auf elektrolytischem Wege gleich zu machen. Sie wurden als Anode in eine Zersetzungszelle mit Cadmiumoxydammoniak gestellt; die Kathode bildete ein Platindraht. Ich liess den Strom zweier Daniell'scher Elemente einen Tag hindurchgehen und erhielt dadurch bis auf Bruchtheile von 0·01 Millivolt gleiche Elektroden. Allein nur bei der allerersten Messung waren die Elektroden noch in gutem Zustande, bei den späteren zeigten sie bedeutende Polarisation. Da aber gleiche Elektroden so schwer herzustellen waren, benützte ich die beiden vorhin besprochenen Methoden. Folgende Tabelle zeigt eine Anzahl von Messungen auf Grund des ersten Verfahrens:

Salzgehalt an der		Polarisation vor der Messung	Polarisation + Concentrationsstrom	Polarisation nach der Messung	Concentrationstrom (0·001 Daniell = 15)
Kathode	Anode				
1	$\frac{1}{2}$	0	41	0	$\frac{41}{15}$
1	$\frac{1}{2}$	107	148	107	$\frac{148-107}{15} = \frac{41}{15}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	97	138	97	$\frac{138-97}{15} = \frac{41}{15}$
$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	96	136	97	$\frac{136-96·5}{15} = \frac{39·5}{15}$
1	$\frac{1}{4}$	113	195	115	$\frac{195-114}{15} = 2 \times \frac{40·5}{15}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{8}$	125	208	127	$\frac{208-126}{15} = 2 \times \frac{41}{15}$

Auch das zweite Verfahren lieferte mir gute Resultate. So fand ich zum Beispiel bei dem Intervalle 1 und $^1/_2$ die Polarisation gleich $\frac{73}{15}$ vor Zusammensetzung der Concentrationskette. Nun bildete ich diese und las als Differenz des Polarisationsstromes und des Concentrationsstromes $\frac{31}{15}$ ab; dann mass ich die Polarisation wieder, nachdem ich das Element zerlegt, sie war gleich $\frac{74}{15}$, somit hatte der Concentrationsstrom eine Stärke von $\frac{42}{15}$ in 0·001 Daniell. Ebenso war bei Lösungen vom Gehalt $^1/_2$ und $^1/_4$ die Polarisation vorher gleich $\frac{88}{15}$, die Ablesung nach Bildung des Elementes $\frac{46}{15}$, die Polarisation nach der Messung annähernd $\frac{88}{15}$, folglich die Grösse des Concentrationstromes gleich $\frac{42}{15}$. Allein bei diesem Verfahren bekam ich nicht so schöne Resultate, wie beim ersten. Bei manchen Messungen war die Polarisation nach der Bildung des Elementes geringer als vorher, was darin seinen Grund haben dürfte, dass ja der Concentrationsstrom dem Polarisationsstrome entgegen lief und letzteren verminderte. Bei Berücksichtigung aller genauen Werthe und der elektromotorischen Kraft des Normalelementes gleich 1·05 Volt ergiebt sich die Verdünnungsconstante des Cadmiumsulfates gleich 2·8 Millivolt.

8. Cadmiumacetat.

Bei diesem Salze war es etwas leichter, die Elektroden gleich zu erhalten, jedoch nur, wenn man das Concentrationselement nicht zu lange zusammengesetzt liess, denn dann entstand ein den Concentrationsstrom verstärkender Polarisationsstrom. Die elektromotorische Verdünnungsconstante des Cadmiumacetats ist gleich 1·5 Millivolt.

9. Cadmiumnitrat.

Als ich die Verdünnungsconstante dieses Salzes bestimmen wollte, traten genau die gleichen Erscheinungen wie bei Kupfer-

nitrat ein: ein heftiger, den Concentrationsstrom verstärkender Polarisationsstrom, der wahrscheinlich auf eine stets bei jeder Messung eintretende chemische Veränderung zurückzuführen ist.

10. Zinkchlorid.

Die Messung der Höhe des Concentrationstromes bei diesem Salze war einfach und leicht. Die Polarisation der Elektroden wurde durch Amalgamiren derselben auf ein Unbedeutendes herabgedrückt, vielfach ganz vermieden. Von einer Zersetzung der Lösungen war nichts zu bemerken. Die Verdünnungsconstante des Zinkchlorids ist 13·4 Millivolt.

11. Zinkbromid.

Dieses Salz scheidet beim Auflösen in destillirtem Wasser sogleich einen gallertartigen, dann flockigen Niederschlag von Zinkoxydhydrat ab. Durch Filtriren befreite ich die Lösung davon und stellte die Verdünnungen her. Allein mit diesen Lösungen konnte ich kein constantes Messungsresultat erhalten. Nun suchte ich das beim Lösen sich bildende basische Salz zu vernichten und die Lösung zu klären, indem ich ganz geringe Spuren von Bromwasserstoffsäure allmälig zusetzte, bis der Niederschlag noch verschwand und die Lösung klar war, ohne dass freie Säure in der Lösung vorhanden war. Erst mit den aus der geklärten Lösung hergestellten Verdünnungen erhielt ich constante Beobachtungsreihen. Die Verdünnungsconstante beträgt 11·9 Millivolt.

12. Zinkjodid.

Da ich bei der Lösung des Zinkjodids die gleichen Vorgänge, wie bei dem vorigen Salze beobachtete, verfuhr ich auf ähnliche Weise, nur dass ich durch zugesetzte Jodwasserstoffsäure den Niederschlag zerstörte. Polarisation war nur wenig vorhanden. Die Verdünnungsconstante ist 10·4 Millivolt.

13. Platinchlorid.

Die Concentrationselemente aus Lösungen dieses Salzes zeigten höchst auffallende und merkwürdige Erscheinungen. In denselben ging nämlich der Strom, nicht wie bei den übrigen von der verdünnten zur concentrirten Lösung, er lief umgekehrt

von der concentrirten zur verdünnten Lösung, wie schon früher Herr A. Ecc h e r 1879 mitgetheilt hat. Dies kann nur in chemischen Vorgängen, vielleicht in einer Zersetzung oder Bildung anderer Platinsalze bedingt sein. Eine Messung dieses negativen Stromes gelang mir nicht, da er sich nicht auf constanter Höhe erhielt. (Vergl. Wiedemann, Elektricität, I. 691.)

14. Kupferchlorid.

Ähnliche Processe wie bei Kupfernitrat und Cadmiumnitrat, nämlich ein bei jeder Messung auftretender Polarisationsstrom, der den Concentrationsstrom verstärkte, liessen eine Messung nicht zu.

15. Quecksilberchlorid.

Auch an den Concentrationselementen dieses Salzes beobachtete ich auffallende Vorgänge. Dass so empfindliche Spiegelgalvanometer, dass noch Bruchtheile von 0·00001 Daniell deutlich anzeigte, gab nicht den geringsten Ausschlag, nachdem ich ein Concentrationselement gebildet hatte. Das Capillarelektrometer jedoch zeigte Ströme an, deren Höhe unconstant war. Da das Spiegelgalvanometer keinen Strom indicirte und nur das Capillarelektrometer Verschiebungen des Quecksilberfadens gab, so habe ich Grund anzunehmen, dass bei Quecksilberchlorid überhaupt kein Concentrationsstrom vorhanden ist und dass die Verschiebungen am Capillarelektrometer auf blosse statische Ladungen, nicht aber auf Ströme zurückzuführen sind.

16. Zinkformiat.

Sobald ich dieses Salz im Wasser auflöste, schied sich ein flockiger Niederschlag aus. Ich befreite die Lösung davon durch Filtriren, allein die Elektroden zeigten bei Vertauschung eine Zersetzung an. Bei neu hergestellten Lösungen trat stets dieselbe Erscheinung ein, was eine Messung absolut verhinderte.

17. Zinklactat.

Hier war es wieder unmöglich, gleiche Elektroden herzustellen. Die Zinkelektroden wurden in Zinksulfat in kurzen Schluss gestellt und waren vollkommen gleich; sowie man sie

aber in Zinklactatlösung brachte, zeigten sie immer eine heftige Polarisation, die sich nicht beheben liess.

18. Kali-Aluminium-Sulfat.

Da es wichtig war, zu erfahren, welche Stelluug ein Doppelsalz in der Tabelle der Verdünnungsconstanten einnehmen würde, so wollte ich dieses Salz untersuchen, allein eine nicht zu beseitigende Ungleichheit der Aluminiumelektroden liess keine Bestimmung zu.

19. Natriumsalze.

Ich wollte nun eine grössere Reihe von löslichen und stabilen Salzen, denen der Leichtmetalle, bestimmen. Um die obigen Salze untersuchen zu können, stellte ich Elektroden mit kleinen Näpfchen, die Natriumquecksilber enthielten, in die Lösung des Salzes. Allein ich mochte Natriumquecksilber, das nur geringe Mengen Natrium enthielt, darstellen; stets trat beim Einsenken der Elektroden in die Lösung Wasserstoffentwicklung auf, und die dadurch herbeigeführte Ungleichheit der Elektroden, sowie Verunreinigung der Lösung, verhinderte jede Messung.

Die Tabelle in meiner vorigen Mittheilung lässt nun durch die neugefundenen Werthe, zu folgender Tabelle erweitern.

(Millivolt.)	Acetat	Sulfat	Nitrat	Chlorid	Bromid	Jodid
Cadmium	1·5	2·8	—	—	—	—
Kupfer	2·3	3·6	—	—	—	—
Blei	2·6	—	8·3	—	—	—
Zink	5·9	—	11·6	13·4	11·9	10·4
Silber	10·7	12·0	16·2	—	—	—

Wir haben wieder zwischen je zwei Horizontal- und je zwei Verticalreihen je eine constante Differenz mit Abweichungen von höchstens $\pm$ 0·1 Millivolt. Das Gesetz von Herrn Dr. Moser,

dass jedem Jon eine Verdünnungsconstante zukomme, ist somit wieder bestätigt. Nicht uninteressant scheinen mir die Beziehungen zwischen den drei Haloidsalzen des Zinkes. Die Verdünnungsconstanten nehmen vom Chlorid bis zum Jodid um 1·5 Millivolt ab, und sind umgekehrt proportional den Atomgewichten, proportional den Affinitätsgrössen der sie bildenden Halogene.

20. Alkoholische Lösungen von Silbersalzen.

Es gelang mir auch bei Lösungen von Silbernitrat in absolutem Äthylalkohol, die analog den wässerigen, nur durch Verdünnung mit Alkohol hergestellt wurden, einen Concentrationsstrom nachzuweisen. Die Lösung wurde bei Abschluss allen Tageslichtes nur bei rothem Lichte bereitet und die Verdünnungen hergestellt. Ebenso wurde die Untersuchung der Concentrationselemente nur bei Lichtabschluss vorgenommen, da bei Silbersalzen in Gegenwart organischer Substanz eine Zersetzung zu befürchten ist. Die alkoholischen Silbernitratlösungen gaben wirklich einen Concentrationsstrom, der von der verdünnten zur concentrirten, wie bei allen normalen wässerigen Salzlösungen, ging. Ein Umstand machte sich unangenehm bemerkbar, der natürlich sehr bedeutende innere Widerstand der Concentrationsketten. Was Polarisation der Elektroden anlangt, so war diese ganz verschwindend und vermehrte sich während der Messung kaum. Die Verdünnungsconstante des Silbernitrats in Alkohol ist 13·3 Millivolt, somit überwiegt die Verdünnungsconstante des Silbernitrats in wässeriger Lösung um 2·9 Millivolt über die in alkoholischer Lösung. Silberacetat und Silbersulfat zu untersuchen, verhinderte deren Unlöslichkeit in Alkohol. Ich versuchte es bei Silbersulfat, allein das Galvanometer gab nicht eine Spur eines Ausschlags, nur das Capillarelektrometer zeigte wieder ähnlich wie bei Quecksilberchlorid unregelmässige statische Ladungen an.

Notiz über Verstärkung photoelektrischer Ströme durch optische Sensibilisirung.[1]

Von Dr. **James Moser.**

(Aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der Wiener Universität).

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1887.)

Ich erlaube mir mitzutheilen, dass ich die von Herrn E. Becquerel entdeckten photoelektrischen Ströme erheblich dadurch verstärken konnte, dass ich die beiden chlorirten, jodirten oder bromirten Silberplatten in einer Farbstofflösung, z. B. Erythrosin, badete.

Beispielsweise war zwischen zwei chlorirten Silberplatten die elektromotorische Kraft im Sonnenlicht 0·02, zwischen zwei anderen in gleicher Weise behandelten, aber gebadeten Platten 0·04 Volt.

Bisher sind nur an jodirten Platten von Herrn Egoroff elektromotorische Kräfte beobachtet, und zwar bis $^1/_{15}$ Volt. Ich konnte bei jodirten und bromirten Platten durch Baden in Erythrosin $^1/_4$ Volt erreichen.

Ich halte es für meine Pflicht, schon an dieser Stelle Herrn Max Reiner, der mir bei diesen Versuchen assistirt, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

---

[1] Akadem. Anzeiger Nr. XVI.

Über das Verhalten des Wasserstoffs zum Mariotte'schen Gesetze.

Von C. Puschl.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1887.)

Bei Zusammendrückung eines permanenten, d. h. über seine kritische Temperatur erwärmten Gases erreicht, unter p, v, t beziehlich Druck, Volumen und Temperatur verstanden, der Ausdehnungscoëfficient

$$a = \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dt}$$

bei einem gewissen Drucke ein Maximum, wobei $\frac{da}{dp} = 0$ ist. Bei geringer Dichte des Gases nimmt a mit dem Drucke jedenfalls langsam, aber mit allmälig wachsender Geschwindigkeit zu; dann sind also $\frac{da}{dp}$ und $\frac{d^2a}{dp^2}$ positiv. Da letzterer Quotient für das Maximum von a negativ wird, so muss es einen Druck geben, wobei $\frac{d^2a}{dp^2} = 0$ ist; hier hat a einen Wendepunkt, wo die Geschwindigkeit seiner Zunahme am grössten ist. Setzt man die Zusammendrückung über das Maximum von a hinaus fort, so nimmt diese Grösse ab und erreicht wieder einen Wendepunkt, wo die Geschwindigkeit ihrer Abnahme am grössten ist; zwischen diesen zwei Wendepunkten von a ist $\frac{d^2a}{dp^2}$ negativ, sonst positiv. Mit sinkender Temperatur nähern sich beide Wendepunkte von a seinem zwischen ihnen liegenden Maximum und bei der kritischen Temperatur fallen sie mit demselben, welches dann unendlich gross ist, zusammen; bei dieser Temperatur ist $\frac{d^2a}{dp^2}$ für Drucke unter und ober dem kritischen stets positiv.

Einen ähnlichen Gang wie a befolgt bei Zusammendrückung eines permanenten Gases das Product apv. Auch dieses hat bei einer gewissen Verdichtung ein Maximum, bei einer kleineren Dichte einen Wendepunkt, wo seine Zunahme, und bei einer grösseren Dichte einen zweiten Wendepunkt, wo seine Abnahme am grössten ist; zwischen beiden Wendepunkten ist $\frac{d^2(apv)}{dp^2}$ negativ, sonst positiv. Bei der kritischen Temperatur fallen beide Wendepunkte von apv mit dem dann unendlich grossen Maximum desselben zusammen; bei dieser Temperatur ist folglich $\frac{d^2(apv)}{dp^2}$ für Drucke unter und ober dem kritischen stets positiv.

Bei einem entsprechenden Drucke erreicht der Differentialquotient

$$\frac{d(pv)}{dp} = h$$

ein Minimum, welches für Temperaturen nahe ober der kritischen stark negativ ist, aber mit zunehmender Entfernung von derselben sich der Nulle nähert und endlich das Vorzeichen wechseln muss. So lange das Minimum von h negativ bleibt, hat pv ein Maximum und ein Minimum; ist dasselbe aber bereits positiv, so nimmt pv, wie bei Wasserstoff, mit dem Drucke ohne Unterbrechung zu. Der Druck, durch welchen h ein Minimum wird, wächst mit der Entfernung von der kritischen Temperatur, wo er dem kritischen Drucke gleich ist, und muss daher für Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur jedenfalls schon eine bedeutende Grösse haben.

Differentiirt man die vorstehende Formel für h, den Druck constant lassend, so ergibt sich

$$\frac{d(apv)}{dp} = \frac{dh}{dt}$$

und hieraus folgt durch eine weitere Differentiation für constante Temperatur

$$\frac{d^2(apv)}{dp^2} = \frac{d^2h}{dpdt};$$

was vorhin bezüglich des positiven oder negativen Werthes von $\frac{d^2(apv)}{dp^2}$ gesagt wurde, ist somit auch für $\frac{d^2h}{dp\,dt}$ giltig.

Man lasse nun ein Gas von seinem kritischen Zustande an, wo h sich im entsprechenden Minimum befindet, bei constanter Temperatur unter abnehmendem Drucke sich so weit ausdehnen, dass pv ein Maximum und $h = 0$ werde. Hiebei ist $\frac{dh}{dp}$ negativ, während $\frac{dh}{dt}$ und $\frac{d^2h}{dp\,dt}$ positiv sind, wonach sowohl h selbst als auch jener negative Quotient mit der Temperatur zunimmt. In letzterer Beziehung muss, wenn man die Temperatur des verdünnten Gases hinreichend steigert, endlich $\frac{dh}{dp} = 0$ werden; dann ist h für veränderlichen Druck ein Maximum, während das Minimum bei der jetzt über die kritische erhöhten Temperatur auf einen Druck fällt, welcher grösser als der kritische ist.

Wegen des positiven Werthes von $\frac{d^2h}{dpdt}$ rückt das Maximum von h mit steigender Temperatur auf grösseren, mit sinkender auf kleineren Druck fort; lässt man also die Temperatur wieder bis zur kritischen abnehmen, so fällt das Maximum von h auf einen Druck, welcher kleiner als derjenige des bezüglichen Maximums von pv ist. Bei der kritischen Temperatur eines Gases tritt sonach das Maximum von h jedenfalls erst bei einer sehr starken Verdünnung ein; weil dasselbe aber mit steigender Temperatur auf grösseren Druck fortrückt, kann es bei Temperaturen hoch ober der kritischen immerhin einem beträchtlichen Drucke entsprechen. Dies ist, wie es scheint, bei dem unter allen Gasen am höchsten oberhalb seiner kritischen Temperatur stehenden Wasserstoff der Fall. Nach den von Regnault aus seinen Versuchen berechneten Zahlen[1] nimmt nämlich für dieses Gas durch Compression bis 20 Met. nicht nur pv, sondern auch h zu; letztere Grösse muss daher, um nach dem Obigen bei einer schon stärkeren Compression ein Minimum zu werden, vorher und zwar bei einem Drucke ober 20 Met. ein Maximum erreichen.

[1] Wüllner's Lehrbuch der Experimental-Physik, vierte Auflage Bd. I, S. 429.

Lässt man Wasserstoff von seiner gewöhnlichen Dichte an sich ausdehnen, so nimmt h sich der Nulle nähernd ab; es ist daher die Vermuthung berechtigt, dass bei weit genug fortgesetzter Verdünnung $h = 0$ wird. Dann ist pv ein Minimum, welches, weil zugleich $\frac{dh}{dt}$ positiv ist, mit abnehmender Temperatur auf grösseren Druck fortrückt. Dem entsprechend, wird bei Gasen, wo pv durch Verdünnung ein Maximum erreicht, durch eine noch stärkere Verdünnung ein Minimum desselben eintreten, und zwar werden das Maximum und das Minimum mit abnehmender Temperatur einander immer näher kommen und endlich zusammenfallen.

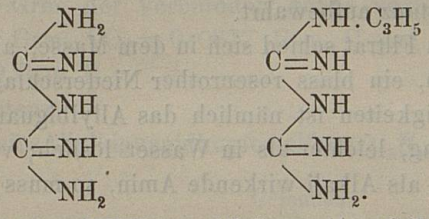
Über das Allylbiguanid und einige seiner Derivate.

Von **Alois Smolka.**

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1887.)

Diese Arbeit wurde in der Absicht ausgeführt, um zu erfahren, ob durch Einführung eines Alkyls mit doppelter Bindung der Kohlenstoffatome der Charakter der Biguanidderivate verändert werde, und wenn, in welcher Weise dies geschieht. Ich stellte zu diesem Zwecke das Allylbiguanid dar:



Biguanid = $C_2H_7N_5$, Allylbiguanid = $C_5H_{11}N_5$.

Zur Darstellung wandte ich die Methode von Herth[1] an, nach welcher er sein einfaches Biguanid erhielt und nach der auch die übrigen alkylirten Biguanide dargestellt worden sind.

Im Biguanid können bekanntlich Metalle, wie Cu, Ni, Co an Stelle des Wasserstoffes treten; dadurch entstehen neue Basen, welche in vielfacher Beziehung ein interessantes Verhalten zeigen. Das Sulfat der Kupferverbindung des Biguanids eignet sich wegen seiner Unlöslichkeit besonders zum Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen Derivate. Auch diesmal stellte ich daher zunächst das Allylbiguanidkupfersulfat dar und erhielt daraus in weiter unten zu beschreibender Weise die anderen Salze und Basen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, I. 88.

I. Die kupferhältige Basis und ihre Verbindungen.

Allylbiguanidkupfersulfat. $(C_5H_{10}N_5)_2Cu \cdot H_2SO_4$.

Behufs Darstellung dieser Verbindung wurde Kupfervitriol in Wasser gelöst und die Lösung mit fein zerriebenem Dicyandiamid in etwas grösserer als der berechneten Menge versetzt; nachdem sich das Dicyandiamid darin auflöste, wurde so viel wässeriges Allylamin (von etwa 40—45% $C_3H_5 \cdot NH_2$) zugesetzt, bis eine klare, dunkelblaue Flüssigkeit resultirte. In der Kälte veränderte sich diese Mischung nicht; als sie aber, im Rohr eingeschlossen, beiläufig fünf Stunden lang auf 100° erhitzt worden ist, schied sich ein fester, carminrother Körper aus der Flüssigkeit aus und letztere war darnach rosenroth gefärbt. Die ausgeschiedene Verbindung wurde nach dem Abfiltriren mit kaltem Wasser gewaschen und dann über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz aufbewahrt.

Aus dem Filtrat schied sich in dem Masse, als daraus Allylamin entwich, ein blass rosenrother Niederschlag aus; in alkalischen Flüssigkeiten ist nämlich das Allylbiguanidkupfersulfat, welches vorlag, leichter als in Wasser löslich; verflüchtigt sich aber das hier als Alkali wirkende Amin, so muss sich das Sulfat ausscheiden.

So viel konnte schon jetzt entnommen werden, dass das Allylbiguanidkupfersulfat, wenn es sich in der Hitze bildet, von dunklerer Farbe, dagegen lichter gefärbt ist, wenn es sich bei gewöhnlicher Temperatur aus Lösungen abscheidet; ein ganz ähnliches Verhalten zeigt das von mir beschriebene Isobutylbiguanidkupfersulfat.[1] Die Ausbeute an der neuen Verbindung ist eine der berechneten Menge nahe kommende, wie folgende Zahlen darthun:

2·710 Grm. $CuSO_4 + 5H_2O$ sollten nach der Gleichung:

$$2C_2H_4N_4 + 2C_3H_5 \cdot NH_2 + CuSO_4 = (C_5H_{10}N_5)_2Cu \cdot H_2SO_4$$

4·7962 Grm. Allylbiguanidkupfersulfat geben. Thatsächlich wurden gefunden:

---

[1] Monatshefte für Chemie, IV. 819.

bei 100° ausgeschieden..... 4·0981 Grm. (wasserfrei),
aus den Mutterlaugen ..... 0·1320 „ „
zusammen. 4·2301 Grm. (wasserfrei),

das sind 88·18% der theoretisch zu erwartenden Menge.

Zu den nachstehenden Analysen wurden bei 130° getrocknete, von verschiedenen Darstellungen herrührende Präparate genommen:

1. 0·2927 Grm. Substanz gaben 0·1570 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0·0647 Grm. SO_4; im Filtrat vom $BaSO_4$ wurden mit Zn 0·043 Grm. Cu gefällt.

2. 0·2882 Grm. Substanz gaben 0·153 Grm. $BaSO_4$ oder 0·063 Grm. SO_4; das Filtrat vom $BaSO_4$ gab nach Fällung mit Zn 0·0418 Grm. Cu.

3. 0·1504 Grm. des Salzes gaben, nach Dumas verbrannt, bei 740·3 Mm. Druck und 16° Temperatur 41·5 Cctm. = = 0·04796 Grm. N.

4. 0·326 Grm. der Verbindung gaben nach der Verbrennung 0·3218 Grm. CO_2 = 0·0877 Grm. C und 0·1522 Grm. H_2O = 0·0169 Grm. H.

In Percenten:

Wasserfreies Allylbiguanidkupfersulfat = $(C_5H_{10}N_5)_2Cu.H_2SO_4$

Verlangt:	Gefunden:						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel:
C....27·19%;	26·92%;	—	—	—	—	—	26·92%;
H.... 4·98%;	5·19%;	—	—	—	—	—	5·19%;
N....31·72%;	—	31·89%;	—	—	—	—	31·89%;
Cu...14·36%;	—	—	14·62%;	14·50%;	—	—	14·56%;
SO_4..21·75%;	—	—	—	—	22·10%;	21·86%;	21·98%;

Wasserbestimmungen:

1. Die dunkelrothe, über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz aufbewahrte Substanz, welche sich im Rohre bei 100° C. ausgeschieden hatte, verlor bei 130° nur unbedeutend an Gewicht, sie war daher wasserfrei.

2. 0·597 Grm. des in der Kälte aus den Mutterlaugen auskrystallisirten, hellroseurothen Salzes verloren bei 130° 0·0245 Grm. = 4·10% H_2O. $(C_5H_{10}N_5)_2Cu.H_2SO_4 + H_2O$ verlangt 3·92% H_2O.

Eigenschaften:

Das Allylbiguanidkupfersulfat krystallisirt bei 100° in carminrothen, wasserfreien Körnern, aus kalten Lösungen hingegen scheidet es sich in hellrosenrothen, mikroskopischen Nadeln aus, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten; das Krystallwasser verliert es zwar schon bei 100—105°, jedoch sehr langsam; rascher geht das Entwässern bei 125—130° von statten. Eine Zersetzung findet bei 150° noch nicht statt. Das entwässerte Salz ist ungemein hygroskopisch. In Wasser ist die Verbindung fast unlöslich: 33·966 Grm. Lösung von 17° C. hinterliessen 0·0082 Grm. wasserfreies Salz, d. h. 100 Theile Wasser von 17° lösen 0·0245 Theile des wasserfreien Salzes oder 1 Theil des entwässerten Salzes braucht 4079·3 Theile Wasser von der angegebenen Temperatur zu seiner Lösung. Siedendes Wasser nimmt beiläufig doppelt so viel Salz auf: 31·412 Grm. Lösung von 100° C. gaben 0·014 Grm. wasserfreies Salz, also lösen 100 Theile Wasser von 100° 0·0445 Theile Salz oder 1 Theil des wasserfreien Salzes löst sich in 2242·7 Theilen Wasser von 100° C. Setzt man dem Wasser eine geringe Menge von einer Mineralsäure zu, so löst sich darin das Allylbiguanidkupfersulfat auf, aber mit blauer Farbe, indem sich das betreffende Kupfersalz und daneben ein Salz des Allylbiguanids bildet. Auch in alkalischen Flüssigkeiten löst sich die Verbindung etwas leichter; doch findet auch hier Zersetzung statt, bei welcher sich ein Alkalisulfat und die etwas leichter lösliche freie Kupferbasis bildet. Beim Erwärmen des Allylbiguanidkupfersulfats mit Barytsalzlösungen scheidet sich $BaSO_4$ aus in der darüber stehenden dunkelvioletten Flüssigkeit ist das entsprechende Salz der Kupferbasis gelöst.

Allylbiguanidkupferchlorhydrat. $(C_5H_{10}N_5)_2Cu.2HCl + 2H_2O$.

Es wurde durch Erhitzen von äquivalenten Mengen des Allylbiguanidkupfersulfats mit Chlorbaryum in wässeriger Lösung am Wasserbade dargestellt. Nach dem Abfiltriren vom $BaSO_4$ und Einengen des dunkelvioletten Filtrates krystallisirte das Chlorhydrat beim Stehen der Lösung über Schwefelsäure aus.

1. 0·328 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0·0327 Grm. Ag und 0·1785 Grm. AgCl, zusammen = = 0·0549 Grm. Cl.

2. 0·4221 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0·0796 Grm. Cu_2S, entsprechend 0·0636 Grm. Cu.

3. 0·1251 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten, nach der Dumas'schen Methode verbrannt, bei 736·4 Mm. Barometerstand und 17·5° C. 37·1 CC. = 0·042433 Grm. N.

Wasserfreies Allylbiguanidkupferchlorhydrat = $= (C_5H_{10}N_5)_2Cu.2HCl$

	verlangt:	gefunden:
N.....	33·62%	33·92%
Cu.....	15·23%	15·06%
Cl	17·05%	16·74%

Wasserbestimmung:

0·3587 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren bei 110° 0·029 Grm. oder .....8·08% H_2O;
$(C_5H_{10}N_5)_2Cu.2HCl + 2H_2O$ verlangt .....7·96% „

Eigenschaften:

Das Allylbiguanidkupferchlorhydrat krystallisirt in rosenrothen, himbeerartigen Aggregaten. In Wasser löst es sich mit dunkelamethystrother Farbe leicht auf; die Lösung gibt mit Sulfaten, Carbonaten, Phosphaten, Boraten (mit diesen nur bei starker Concentration und in der Kälte), Silicaten, Oxalaten, fixen Alkalien, nicht aber mit Ätzammoniak, licht rosenrothe Fällungen der betreffenden Salze der Kupferbasis, resp. des freien Allylbiguanidkupfers. Auch mit gelbem Blutlaugensalz entsteht ein Niederschlag. Durch Zink wird aus der wässerigen Lösung alles Cu gefällt. Ihr Krystallwasser entlässt die Verbindung leicht und vollständig bei 110° C. und färbt sich dabei dunkler; eine Zersetzung findet bei 140° noch nicht statt. In Alkohol ist das Allylbiguanidkupferchlorhydrat unlöslich.

Allylbiguanidkupfernitrat. $(C_5H_{10}N_5)_2Cu.2HNO_3$.

Dieses Salz wurde auf genau dieselbe Weise, wie das vorige, aus Allylbiguanidkupfersulfat und Baryumnitrat dargestellt. Es ist, wie ein angestellter Versuch zeigte, wasserfrei.

1. 0·3344 Grm. der trockenen Substanz gaben nach der Verbrennung 0·3102 Grm. CO_2, entsprechend 0·0846 Grm. C und 0·1475 Grm. H_2O, entsprechend 0·0164 Grm. H.

2. 0·5692 Grm. Substanz gaben 0·0955 Grm. Cu_2S = = 0·0763 Cu. Allylbiguanidkupfernitrat = $(C_5H_{10}N_5)_2Cu.2HNO_3$

	Verlangt:	Gefunden:
C	25·56%	25·30%
H	4·69%	4·90%
Cu	13·51%	13·40%

Eigenschaften:

Das Salz bildet dunkelrosenrothe Krusten, ist in Wasser leicht löslich, doch etwas schwieriger als das Chlorhydrat der Kupferbasis. Die violette Lösung verhält sich gegen Reagentien genau so wie das Allylbiguanidkupferchlorhydrat. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Beim Erhitzen am Platinblech verglimmt es lebhaft und hinterlässt nach dem Glühen Kupferoxyd.

Allylbiguanidkupfer. $(C_5H_{10}N_5)_2Cu$.

Zum Zwecke der Darstellung dieser Verbindung wurde das Allylbiguanidkupfersulfat in schwefelsäurehältigem Wasser gelöst, die Lösung aufgekocht und darauf mit überschüssigem Ätznatron versetzt. Die dunkle, rothviolette Lösung wurde im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, wobei sich rosenrothe Nadeln aus ihr ausschieden.

Eine vorgenommene Bestimmung ergab, dass die Verbindung wasserfrei ist.

1. 0·2885 Grm. der trockenen Substanz gaben bei der Verbrennung 0·3642 Grm. CO_2, entsprechend 0·09933 Grm. C und 0·1555 Grm. H_2O, entsprechend 0·01727 Grm. H.

2. 0·1360 Grm. Substanz lieferten nach der Methode von Dumas bei 744·8 Mm. Druck und 18° C. Temperatur 48·4 CC. oder 0·0559 Grm. N.

3. 0·2154 Grm. Substanz gaben 0·0475 Grm. Cu_2S = 0·0391 Grm. Cu.

Allylbiguanidkupfer = $(C_5H_{10}N_5)_2Cu$

	Verlangt:	Gefunden:
C	34·94%	34·80%
H	5·82%	6·05%
N	40·77%	41·10%
Cu	18·46%	18·15%

Eigenschaften:

Das Allylbiguanidkupfer krystallisirt in dunkelrosenrothen Nadeln. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leichter löslich. 36·244 Grm. einer bei 18° C. gesättigten Lösung enthielten 0·125 Grm. der Verbindung, d. h. 100 Theile Wasser von 18° lösen 0·346 Theile Substanz oder 1 Theil der Verbindung löst sich in 288·9 Theilen Wasser von der angegebenen Temperatur. 27·658 Grm. einer Lösung von 100° C. hinterliessen dagegen 0·166 Grm. Allylbiguanidkupfer, d. h. 100 Theile Wasser von 100° lösen 0·604 Theile Substanz oder 1 Theil der Verbindung bedarf 165·6 Theile siedenden Wassers zu seiner Lösung.

Metallchloride ($MgCl_2$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$, Fe_2Cl_6 etc.) werden von einer Allylbiguanidkupferlösung als Hydroxyde gefällt, während Allylbiguanidkupferchlorhydrat in Lösung bleibt. Die Verbindung ist daher eine kräftige Basis, was auch noch aus dem Umstande hervorgeht, dass deren Lösung begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht, wobei aus ihr das Allylbiguanidcarbonat als blassrother Niederschlag ausfällt, der sich unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln zusammengesetzt zeigt.

Über 130° erhitzt, färbt sich das Allylbiguanidkupfer dunkler und fängt dabei an, nach Allylamin riechende Dämpfe auszustossen; beim Erhitzen am Platinblech entwickelt sie solche Dämpfe reichlicher und hinterlässt schliesslich CuO.

II. Die kupferfreie Basis und ihre Verbindungen.

Neutrales Allylbiguanidsulfat. $(C_5H_{11}N_5)_2 . H_2SO_4 + {}^1/_2H_2O$.

Zur Darstellung dieser Verbindung, wie überhaupt aller beschriebenen Allylbiguanidsalze wurde genau wie bei den bereits früher beschriebenen alkylirten Biguaniden angegeben, verfahren. Hier wurde also das Allylbiguanidkupfersulfat mit

Wasser zerrieben, das zerriebene Salz aufgeschlämmt, die Suspension am Wasserbade erwärmt und längere Zeit hindurch Schwefelwasserstoff in dieselbe eingeleitet. Nach dem Abfiltriren vom CuS wurde das Filtrat verdunstet und die erhaltene Krystallmasse aus Wasser umkrystallisirt.

0·2695 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren bei 110° C. 0·063 Grm. ..... 2·34% H_2O;
$(C_5H_{11}N_5)_2.H_2SO_4+{}^1/_2H_2O$ verlangt ..... 2·31% „

1. 0·5325 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0·324 Grm. $BaSO_4$ = 0·1335 Grm. SO_4.

2. 0·1560 Grm. der entwässerten Verbindung gaben, nach der Dumas'schen Methode verbrannt, bei 732·6 Mm. Barometerstand und 19° C. Temperatur 51·2 CC. oder 0·05796 Grm. N.

Wasserfreies Allylbiguanidsulfat = $(C_5H_{11}N_5)_2.H_2SO_4$

	Verlangt:	Gefunden:
N.....	36·84%	37·15%
SO_4.....	25·26%	25·07%

Eigenschaften:

Das neutrale Allylbiguanidsulfat krystallisirt in wasserhellen Prismen mit schiefen Endflächen, verwittert an der Luft und über Schwefelsäure nicht und verliert bei 100° C. leicht und vollständig sein Krystallwasser. In Wasser ist es sehr leicht löslich; die wässerige Lösung wird von Alkohol gefällt; sie reagirt neutral. Beim Erhitzen am Platinblech schmilzt das Salz, stösst dann nach Allylamin riechende Dämpfe aus und hinterlässt schliesslich sehr wenig einer leicht verbrennlichen Kohle.

Saures Allylbiguanidsulfat. $(C_5H_{11}N_5).H_2SO_4+{}^1/_2H_2O$.

Es wurde aus dem neutralen Sulfat durch Zufügen der nöthigen Menge von titrirter Schwefelsäure und Concentration der erhaltenen Lösung am Wasserbade dargestellt. Die eingeengte Flüssigkeit wurde über Schwefelsäure syrupdick, krystallisirte aber erst nach mehreren Wochen.

0·6235 Grm. des über Schwefelsäure aufbewahrten Salzes verloren bei 110° 0·0218 Grm. H_2O ..... 3·50% H_2O;
$(C_5H_{11}N_5).H_2SO_4+{}^1/_2H_2O$ verlangt ..... 3·63% „

1. 0·6017 Grm. der wasserfreien Verbindung lieferten 0·592 Grm. $BaSO_4 = 0·2439$ Grm. SO_4.

2. 0·1754 Grm. der entwässerten Substanz gaben nach der Methode von Dumas bei 726 Mm. Druck und 20·5 C. Temperatur 46·6 CC. = 0·052009 Grm. N.

Das wasserfreie saure Allylbiguanidsulfat = $(C_5H_{11}N_5).H_2SO_4$

	Verlangt:	Gefunden:
N.....	29·29%	29·65%
SO_4.....	40·17%	40·54%

Eigenschaften:

Das Salz krystallisirt nur schwierig in glashellen Blättern, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und ist sehr leicht in Wasser löslich; die wässerige Lösung reagirt sauer; von Alkohol wird sie gefällt. Beim Erhitzen am Platinblech zeigt das saure Sulfat dasselbe Verhalten wie das neutrale.

Neutrales Allylbiguanidchlorhydrat. $(C_5H_{11}N_5).HCl$.

Das Salz wurde durch Umsetzen der nöthigen Mengen von Allylbiguanidsulfat und Chlorbaryum dargestellt.

Das aus Wasser umkrystallisirte und über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebrachte Salz verlor bei 110° C. nur eine Spur an Gewicht und ist daher wasserfrei.

1. 0·579 Grm. der trockenen Verbindung gaben 0·0066 Grm. Ag und 0·4562 Grm. AgCl, zusammen 0·11433 Grm. Cl entsprechend.

2. 0·1482 Grm. des Salzes gaben, nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 730·6 Mm. Druck und 19° C. Temperatur 52·3 CC. = 0·059042 Grm. N.

Für neutrales Allylbiguanidchlorhydrat = $(C_5H_{11}N_5).HCl$

	Berechnet:	Gefunden:
N.....	39·44%	39·84%
Cl.....	20·00%	19·87%

Eigenschaften:

Durchsichtige Prismen, in Wasser und Alkohol leicht löslich; die Lösung besitzt neutrale Reaction. Beim gelinden Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform tritt der heftige Geruch nach Allylcarbylamin auf. Mit $PtCl_4$ gibt die alkoholische Lösung keinen Niederschlag, auch nach Zusatz von Äther nicht. Beim Erhitzen am Platinblech verhält sich das Salz wie das Sulfat.

Saures Allylbiguanidchlorhydrat.

$(C_5H_{11}N_5).2HCl$.

Es wurde aus dem neutralen Chlorhydrat durch Zusatz der berechneten Menge titrirter Salzsäure erhalten. Die am Wasserbade eingeengte Lösung bildete beim Stehen über Schwefelsäure einen zähen Syrup, aus dem sich auch nach vielen Wochen keine Krystalle erhalten liessen. Der Syrup wurde in starkem Alkohol aufgenommen; nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung blieben endlich Krystalle zurück.

Eine Wasserbestimmung ergab ein negatives Resultat.

1. 0·3024 Grm. Substanz gaben 0·0174 Grm. Ag und 0·3623 Grm. AgCl, zusammen 0·09534 Grm. Cl entsprechend.

2. 0·1427 Grm. des Salzes lieferten nach der Methode von Dumas bei 734·6 Mm. Druck und 20° C. Temperatur 39·9 CC = = 0·045136 Grm. N.

Das saure Allylbiguanidchlorhydrat = $(C_5H_{11}N_5).2HCl$

	Verlangt:	Gefunden:
N.....	31·25%	31·63%
Cl.....	31·70%	31·53%

Eigenschaften:

Krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien, durchsichtigen kleinen Prismen, welche an der Luft bald zerfliessen. In Wasser ist es sehr leicht, in Alkohol leicht löslich. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Beim Erhitzen am Platinblech zeigt es dasselbe Verhalten, wie das neutrale Chlorhydrat.

Allylbiguanid. $C_5H_{11}N_5 = C_2H_6N_5 — C_3H_5$.

Die freie Basis wird erhalten, wenn man aus der Lösung ihres normalen Sulfates die Schwefelsäure mit titrirtem Barytwasser ausfällt, oder wenn man das Allylbiguanidkupfer in heissem Wasser suspendirt und längere Zeit Schwefelwasserstoff einleitet.

Nach dem Abfiltriren vom $BaSO_4$, resp. CuS, verdunstet man die Lösung am besten im Vacuum über Schwefelsäure, weil sie an der Luft äusserst begierig Kohlensäure anzieht.

Im Vacuum concentrirte sich die Lösung zu einem dicken Syrup, an welchem aber nach zweimonatlichem Stehen keine Spur einer Krystallisation zu erkennen war. Nach dem Auflösen des Syrups in Alkohol und Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine undeutlich krystallinische, äusserst leicht zerfliessliche Masse; von einer Analyse dieser Substanz konnte um so eher abgesehen werden, als die Zusammensetzung ihrer Salze, sowie die den übrigen Biguaniden analoge Synthese derselben daran nicht zweifeln lassen, dass hier wirklich das Allylbiguanid vorlag.

Die wässerige Lösung des Allylbiguanids reagirt stark alkalisch, zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an, treibt Ammoniak aus Ammonsalzen aus, gibt mit Metalloxyden Niederschläge von Hydroxyden, kurz, die Verbindung ist eine sehr starke, in ihrem Verhalten den übrigen bekannten Biguaniden sehr ähnliche Basis. Beim gelinden Erwärmen der alkoholischen Lösung mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform tritt der durchdringende Geruch nach Allylcarbylamin ein, woraus zu schliessen ist, dass sich das Alkyl in einer Amidgruppe befindet.

Was den chemischen Charakter des Allylbiguanids und der kupferhältigen Basis anbelangt, ist zu bemerken, dass diese Verbindungen in ihrem Verhalten genau den übrigen Biguaniden und Kupferbiguaniden entsprechen; denn die Löslichkeitsverhältnisse des Allylbiguanidkupfers und seiner Salze,

sowie das darin begründete Verhalten dieser Verbindungen gegen Reagentien lassen eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Verhalten der Baryumsalze nicht verkennen.

Durch Austritt des Kupfers aus der Basis geht wie bei den anderen bekannten Biguaniden der erdalkaliartige Charakter des Allylbiguanidkupfers in einen alkaliartigen über, und zwar könnte auch das Allylbiguanid wieder am besten in Bezug auf sein chemisches Verhalten mit dem Natrium verglichen werden, insofern als seine Salze gleich den Natriumsalzen weder von Platinchlorid noch von Weinsäure gefällt werden.

Durch den Eintritt eines Allyls mit doppelter Bindung der Kohlenstoffatome wird darnach der chemische Charakter des Biguanids nicht geändert.

Über einige Salze der Pikraminsäure.

Von **Alois Smolka.**

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1887.)

Die pikraminsauren Salze sind wenig gekannt; ich stellte zum Zwecke ihres Studiums einige derselben dar und gebe hiemit ihre kurze Beschreibung. Die Darstellung geschah in zweierlei Weise: die unlöslichen Salze wurden durch Fällung, die löslichen durch Auflösen des betreffenden Carbonates in Pikraminsäure erhalten.

Pikraminsaures Natrium.

$$Na(C_6H_4N_3O_5) + H_2O.$$

Es wurde durch Eintragen der berechneten Menge von Na_2CO_3 in wässerige Pikraminsäure dargestellt. Die tiefrothe Lösung gab keine schönen Krystalle; auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurden nur dunkelrothe, krystallinische Krusten erhalten.

1. 0·6735 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren nach dem Trocknen bei 120° 0·0505 Grm. = 7·50% H_2O; bei einer anderen Bestimmung wurden 7·66% H_2O erhalten. Die Rechnung verlangt für 1 Molekül 7·53% H_2O.
2. 0·8675 Grm. entwässerter Substanz gaben nach dem Abrauchen mit H_2SO_4 0·2725 Grm. Na_2SO_4 = 0·0881 Grm. = 10·16% Na; bei einer anderen Bestimmung resultirten nach derselben Methode 10·19% Na.
3. 0·2325 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten nach der Methode von Dumas bei 15° C. und 739 Mm. Druck 37·4 CC. = 0·0433 Grm. N. Wasserfreies pikraminsaures Natrium = $Na(C_6H_4N_3O_5)$

	Verlangt	Gefunden
Na	10·41%	10·18%
N	19·00	18·62

Eigenschaften: Dunkelrothe, krystallinische Krusten; verliert bei 115—120° das Krystallwasser; beim langsamen Erhitzen über 150° findet ruhige Zersetzung statt, beim raschen Erhitzen erfolgt eine heftige Explosion. Bei 15·5° C. löst sich 1 Theil des wasserfreien Salzes in 48·63 Theilen Wasser, oder 100 Theile Wasser von dieser Temperatur lösen 2·06 Theile des wasserfreien Salzes; in heissem Wasser löst es sich sehr leicht auf.

Pikraminsaures Magnesium.

$Mg(C_6H_4N_3O_5)_2 + 3H_2O$.

Die Darstellung geschah durch Kochen der äquivalenten Mengen von basischem Magnesiumcarbonat und Pikraminsäure mit Wasser und Krystallisation des stark eingeengten Filtrates.

1. 0·0736 Grm. des exsiccatortrockenen Salzes verloren bei 110° 0·086 Grm. $H_2O = 11·68\%$. $Mg(C_6H_4N_3O_5)_2 + 3H_2O$ verlangt 11·39% H_2O.
2. 1·261 Grm. des entwässerten Salzes gaben nach dem Abrauchen mit H_2SO_4 und Fällung des $MgSO_4$ 0·323 Grm. $Mg_2P_2O_7 = 0·0698$ Grm. $= 5·54\%$ Mg; bei einer anderen Analyse wurden auf dieselbe Weise 5·62% Mg gefunden.
3. 0·188 Grm. der wasserfreien Substanz lieferten, nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 17° C. und 727·5 Mm. Druck 33·6 CC. = 0·038 Grm. N.

Wasserfreies pikraminsaures Magnesium = $Mg(C_6H_4N_3O_5)_2$

	Verlangt	Gefunden
Mg	5·71%	5·58%
N	20·00	20·23

Eigenschaften: Dunkelrothbraune, kleine Blättchen, die bei 110° ihr Krystallwasser verlieren, über 140° sich aber zersetzen. In Wasser ist das Salz leicht löslich: 1 Theil des wasserfreien Salzes löst sich bei 17° C. in 17·9 Theilen Wasser oder 100 Theile Wasser von der angegebenen Temperatur lösen

5·5842 Theile des wasserfreien Salzes; in heissem Wasser ist die Löslichkeit bedeutend grösser.

Pikraminsaures Zink.

$$Zn(C_6H_4N_3O_5)_2 + H_2O.$$

Durch Fällung von pikraminsaurem Magnesium mit $ZnCl_2$ wurde dieses Salz als eigelber Niederschlag erhalten.

1. 0·3997 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben bei 115° 0·0156 Grm. = 3·90% H_2O ab. Der Theorie nach sind für 1 Molekül Krystallwasser 3·76% H_2O nothwendig.
2. Das Salz wurde mit Schwefelsäure abgeraucht, das $ZnSO_4$ mit Na_2CO_3 gefällt und das Zn als ZnO gewogen.
   0·8094 Grm. der wasserfreien Verbindung gaben 0·1376 Grm. ZnO = 0·1104 Grm. Zn.
3. 0·351 Grm. des entwässerten Salzes lieferten nach der Methode von Dumas 56·8 CC. = 0·0639 Grm. N (bei 22·5° C. und 736·5 Mm. Barometerstand).

Für wasserfreies pikraminsaures Zink = $Zn(C_6H_4N_3O_5)_2$.

	Berechnet	Gefunden
Zn	14·10%	13·64%
N	18·22	18·20

Eigenschaften: Das Salz stellt ein gelbes Pulver vor, das unter dem Mikroskop aus Nadeln bestehend erscheint. Im wasserfreien Zustande ist es grüngelb gefärbt. Beim langsamen Erhitzen findet zwischen 140—150° ruhige Zersetzung statt. In Wasser ist es sehr schwer löslich: 100 Theile Wasser von 23° C. lösen 0·017 Grm. Salz oder: 1 Theil des wasserfreien Salzes löst sich bei 23° C. in 5890·5 Theilen Wasser. — 100 Theile Wasser von 100° C. lösen 0·0543 Theile des wasserfreien Salzes oder 1 Theil desselben bedarf 1842·2 Theile siedenden Wassers zu seiner Lösung.

Pikraminsaures Cadmium.

$$Cd(C_6H_4N_3O_5)_2 + H_2O.$$

Das pikraminsaure Cadmium wurde durch Kochen von Pikraminsäure mit überschüssigem Cadmiumcarbonat erhalten Nach dem Erkalten des Filtrates schied sich das Salz in Nadeln aus.

1. 0·2967 Grm. des exsiccatortrockenen Salzes verloren bei 115° C. 0·011 Grm. = 3·71% H_2O; für $Cd(C_6H_4N_3O_5)_2 + H_2O$ verlangt die Rechnung 3·54% H_2O.
2. 0·6543 Grm. der wasserfreien Verbindung gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·2644 Grm. $CdSO_4$ = 0·1424 Grm. Cd.
3. 0·307 Grm. der entwässerten Substanz gaben nach der Methode von Dumas bei 19° C. und 734·2 Mm. Druck 46·0 CC. = 0·0522 Grm. N. Wasserfreies pikraminsaures Cadmium = $Cd(C_6H_4N_3O_5)_2$

	Verlangt	Gefunden
Cd	22·05%	21·76%
N	16·54	16·89

Eigenschaften: Grüngelbe Nadeln, nach dem Entwässern grün werdend; beim langsamen Erhitzen auf etwa 140° zersetzt sich das Salz ruhig und färbt sich dabei braun. In Wasser ist es schwer löslich: bei 23° C. lösen 100 Theile Wasser 0·0823 Theile wasserfreies Salz oder 1 Theil Salz löst sich in 1215 Theilen Wasser. Bei 100° C. lösen 100 Theile Wasser 0·3144 Theile Salz, d. h. 1 Theil des wasserfreien Salzes bedarf 318 Theile Wasser von dieser Temperatur zu seiner Lösung.

Pikraminsaures Quecksilberoxydul.
$Hg_2(C_6H_4N_3O_5)_2$.

Es wurde durch Fällung von Quecksilberoxydulnitrat mit pikraminsaurem Magnesium erhalten.

1. Die exsiccatortrockene Substanz verlor bei 115° nur eine Spur an Gewicht; das Salz ist daher wasserfrei.
2. 0·4205 Grm. des trockenen Salzes gaben nach der Dumas'schen Methode bei 18·5° C. und 731·9 Mm. Barometerstand 38·0 CC. = 0·043 Grm. = 10·24% N. $Hg_2(C_6H_4N_3O_5)_2$ verlangt 10·56% N.

Eigenschaften: Ein zinnoberrothes Pulver, welches unter dem Mikroskop körnig-krystallinisch erscheint. Beim Erhitzen auf 120° färbt es sich dunkler und verliert bei dieser Temperatur 8·72% an Gewicht, was etwa 4 Molekülen Krystallwasser gleich-

käme (Rechnung hiefür 8·41%); es enthält dann aber nur 8% N (gegen 10·56% der Theorie). Über 120° erhitzt, wird das Salz noch dunkler und nimmt dabei stetig an Gewicht ab; es erleidet somit schon bei 120° eine Zersetzung. In Wasser ist das pikraminsaure Quecksilberoxydul so gut wie unlöslich; denn bei 17·5° C. lösen 100 Theile Wasser blos 0·0048 Theile Salz, oder 1 Theil Salz löst sich in 21010 Theilen Wasser — und 100 Theile Wasser von 100° C. nehmen 0·008 Theile des Salzes auf, oder 1 Theil desselben bedarf 12481 Theile siedenden Wassers zu seiner Lösung. Dem entspricht auch die Erscheinung, dass sich siedendes Wasser, mit pikraminsaurem Quecksilberoxydul in Berührung, kaum merklich färbt, während andere Salze sofort wenigstens orangegelbe Lösungen geben.

Pikraminsaures Quecksilberoxyd.

$Hg(C_6H_4N_3O_5)_2 + H_2O$.

Dieses Salz wurde durch Fällung von pikraminsaurem Magnesium mit $HgCl_2$ als rothbrauner Niederschlag erhalten, der nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine ockergelbe Farbe angenommen hatte.

1. 0·8032 Grm. der über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz aufbewahrten Substanz verloren bei 115° C. 0·0247 Grm. = 3·08% H_2O. $Hg(C_6H_4N_3O_5)_2 + H_2O$ verlangt 2·93% H_2O.
2. 0·2618 Grm. der wasserfreien Verbindung gaben nach der Methode von Dumas bei 21·5° C. und 729·4 Mm. Barometerstand 33·7 CC. = 0·0377 Grm. = 14·39% N.

   $Hg(C_6H_4N_3O_5)_2$ verlangt 14·10% N.

Eigenschaften: Das pikraminsaure Quecksilberoxyd stellt ein ockergelbes Pulver vor, welches unter dem Mikroskop feine Nadeln zeigt, und das im wasserfreien Zustande etwas dunkler gefärbt ist. Bei allmäligem Erhitzen auf 140—145° zersetzt es sich ruhig unter Braunfärbung. In Wasser ist es nur wenig löslich: 100 Theile Wasser von 18° C. lösen 0·032 Theile des wasserfreien Salzes oder 1 Theil desselben löst sich in 3172·6 Theilen Wasser von der angegebenen Temperatur. 100 Theile Wasser von 100° C. lösen 0·0802 Theile des wasserfreien Salzes, d. h. 1 Theil Salz bedarf 1151 Theile siedenden Wassers zu seiner Lösung.

Pikraminsaures Blei.

$Pb(C_6H_4N_3O_5)_2$.

Beim Versetzen von pikraminsaurem Magnesium mit Bleizucker entsteht ein orangefarbiger, flockiger Niederschlag, der sich in viel kochendem Wasser mit rubinrother Farbe löst und beim Erkalten dieser Lösung in feinen Nadeln krystallisirt.

Eine Wasserbestimmung ergab, dass diese Nadeln wasserfrei sind.

1. 0.763 Grm. Substanz gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·383 Grm. $PbSO_4 = 0·26165$ Grm. Pb.
2. 0·406 Grm. Salz gaben nach der Methode von Dumas bei 18°C. und 713·6 Mm. Barometerstand 52·7 CC. = 0·0583 Grm. N. Pikraminsaures Blei = $Pb(C_6H_4N_3O_5)_2$.

	Verlangt	Gefunden
Pb.....	34·33%	34·29%
N.....	13·93	14·36 .

Eigenschaften: Rothbraune, feine Nadeln, die sich beim allmäligen Erhitzen zwischen 140—150° C. ruhig zersetzen. 100 Theile Wasser von 20·5° C. lösen 0·038 Grm. Salz, oder 1 Theil des Salzes löst sich in 2632·8 Theilen Wasser von der bezeichneten Temperatur. — 100 Theile Wasser von 100° C. lösen 0·067 Theile Salz oder 1 Theil Salz löst sich in 1494·6 Theilen siedenden Wassers.

Pikraminsaures Mangan.

$Mn(C_6H_4N_3O_5)_2 + 2H_2O$.

Das Salz wurde durch Kochen von $MnCO_3$ mit wässeriger Pikraminsäure dargestellt; aus dem eingeengten, blutrothen Filtrat krystallisirte dann die Verbindung heraus.

1. 0·670 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 120° C. 0·0502 Grm. = 7·49% H_2O und ein andermal gaben 0·5565 Grm. Salz 0·041 Grm. = 7·37% H_2O, im Mittel also 7·43%. $Mn(C_6H_4N_3O_5)_2 + 2H_2O$ verlangt 7·39% H_2O.
2. 0·6198 Grm. des wasserfreien Salzes gaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure und Fällung des $MnSO_4$ mit Schwefelammonium 0.1166 Grm. MuS = 0·0737 Grm. Mn.

3. 0·247 Grm. der entwässerten Verbindung gaben nach der Methode von Dumas bei 19° C. und 731 Mm. Druck 41·0 CC. = 0·0463 Grm. N.

Wasserfreies pikraminsaures Mangan = $Mn(C_6H_4N_3O_5)_2$.

	Verlangt	Gefunden
Mn	12·20%	11·89%
N	18·63	18·75

Eigenschaften: Das pikraminsaure Mangan krystallisirt in feinen, dunkelstahlgrünen, glänzenden Nadeln, die zu himbeerartigen Aggregaten vereinigt auftreten; zerrieben, bilden sie ein braunrothes Pulver. Das Krystallwasser entweicht bei 115—120°, über 150° findet Zersetzung statt. 100 Theile Wasser von 19° C. lösen 1·0261 Theile des wasserfreien Salzes oder 1 Theil des letzteren bedarf 97·46 Theile Wasser von dieser Temperatur zu seiner Lösung; in heissem Wasser ist die Löslichkeit bedeutend grösser.

Pikraminsaures Kobalt.

$Co(C_6H_4N_3O_5)_2$.

Es wurde durch Fällung von pikraminsaurem Magnesium mit $CoCl_2$ dargestellt.

Die über Schwefelsäure getrocknete Verbindung ist wasserfrei.

1. 0·469 Grm. des Salzes gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·156 Grm. $CoSO_4$ = 0·0591 Grm. Co.
2. 0·3555 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Dumas bei 15·5° C. und 745·6 Mm. Druck 55·5 CC. = = 0·0647 Grm. N.

Für pikraminsaures Kobalt = $Co(C_6H_4N_3O_5)_2$

	Berechnet	Gefunden
Co	12·89%	12·61%
N	18·48	18·20

Eigenschaften: Ein erbsengelber, amorpher Niederschlag, der sich über 140° C. unter Zersetzung dunkler färbt. In Wasser ist das Salz fast unlöslich: 100 Theile Wasser von 100° C. lösen 0·0308 Grm. Salz oder 1 Theil des Salzes löst sich in 3292·8 Theilen siedenden Wassers.

Pikraminsaures Nickel.

$Ni(C_6H_4N_3O_5)_2$.

Die Darstellung geschah durch Fällung von pikraminsaurem Magnesium mit $NiSO_4$.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei.

1. Zur Nickelbestimmung wurde die Verbindung mit Schwefelsäure abgeraucht, das $NiSO_4$ mit NaOH gefällt und als NiO gewogen. 0·6563 Grm. Substanz gaben 0·1077 Grm. NiO = 0·0869 Grm. Ni.
2. 0·3615 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Dumas bei 17·5° C. und 727·2 Mm. Barometerstand 57·8 CC. = 0·0653 Grm. N.

Pikraminsaures Nickel = $Ni(C_6H_4N_3O_5)_2$

	Verlangt	Gefunden
Ni.....	12.89%	13·25%
N	18·48	18·06 .

Eigenschaften: Ein dunkelolivengrünes, amorphes Pulver. Zwischen 140—145° beginnt sich das Salz zu zersetzen und färbt sich dabei braungrün; in Wasser ist es noch etwas schwerer löslich, als das Kobaltsalz; denn 100 Theile Wasser von 100° C. lösen 0·0286 Theile Salz oder 1 Theil der Verbindung bedarf 3532·5 Theile siedenden Wassers zu seiner Lösung.

Die beschriebenen pikraminsauren Salze besitzen verschiedene Farben und geben je nach ihrer Löslichkeit dunkelblutrothe bis hellorange gefärbte Lösungen. Beim langsamen Erhitzen zersetzen sie sich bei etwa 150° C. ruhig und verlieren dabei stetig an Gewicht; erfolgt aber dieses Erhitzen rasch, so tritt Explosion ein, am heftigsten bei dem Natrium- und Bleisalz. Schlag bewirkt keine Explosion. Beim Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure findet ebenfalls eine ruhige Zersetzung statt. Das Krystallisationsvermögen der beschriebenen Salze ist kein namhaftes; am schönsten und leichtesten krystallisirt noch das Mangansalz beim freiwilligen Verdunsten der Lösung.

Über Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Citraconanils.

Von **Th. Morawski** und **J. Klaudy.**

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1887.)

Im LXXVII. Bande der Annalen der Chemie, S. 277, beschrieb Gottlieb das von ihm bei Einwirkung von Citraconsäure auf Anilin erhaltene Citraconanil und das Citraconjodanil. Das letztere wurde dargestellt durch Einwirkung von Citraconsäure auf Parajodanilin. Am Schlusse seiner Abhandlung spricht Gottlieb die Ansicht aus, dass es kaum zu bezweifeln sei, dass auch Chlor-, Brom- und Nitranilin ganz ähnliche Resultate geben müssten. Um zu Halogensubstitutionsproducten zu gelangen, konnte aber auch der Weg eingeschlagen werden, dass man auf Citraconanil Halogene einwirken lässt und versuchten wir es auf diese Weise zu derartigen Verbindungen zu gelangen. Die Einwirkung von Cl und Br war auch besonders deshalb von Interesse, weil sich unmittelbar die Frage aufwarf, ob die genannten Elemente leichter auf dem Citraconsäurerest oder substituirend auf die Wasserstoffatome des Anilins einwirken würden.

Citraconanil und Chlor.

Reines Citraconanil wurde in viel Wasser (10 Grm. in 500 CC. Wasser) vertheilt und solange Chlor eingeleitet, bis über Nacht die Flüssigkeit den Geruch nach freiem Chlor beibehalten hatte. Die feinen Nadeln des Citraconanils verwandeln sich dabei in eine etwas krümliche, zähe Masse, die beim Auswaschen auf dem Filter mehr oder weniger zusammenbäckt. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde die Substanz in heissem Alkohol gelöst und die Lösung abkühlen gelassen. Es schied sich nun in feinen Nadeln eine schön weisse Verbindung ab, welche im

getrockneten Zustande atlasartigen Glanz zeigte. Aus dem Filtrate wurde durch Abdampfen wohl noch eine kleine Menge derselben Verbindung erhalten, jedoch verfärbte sich diese Flüssigkeit allmälig in dunkelroth und gab einen dickflüssigen Rückstand. Durch Destillation dieses Rückstandes mit Wasser wurde ein öliges Destillat erhalten, welches nach allen seinen Eigenschaften als eines der flüssigen Chloraniline sich erwies. Es geht hieraus hervor, dass bei der Einwirkung des Chlors auf Citraconanil theilweise Zerlegung desselben stattfindet. Die Hauptmenge des Citraconanils war aber doch in das obenerwähnte, nadelförmig krystallisirende Product übergegangen. Um dieses zu reinigen wurde ein wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol vorgenommen bis der ursprünglich von einer Krystallisation zur anderen zunehmende Schmelzpunkt bei 114, 5° constant wurde. Auch durch vorsichtige Sublimation lässt sich diese Verbindung reinigen und wird in diesem Falle in langen glasglänzenden Nadeln erhalten.

Über Schwefelsäure in vacuo getrocknet, gab die Substanz folgende analytische Daten:

0·3232 Grm. gaben 0·1110 Grm. H_2O und 0·7144 Grm. CO_2.

0·3881 Grm. gaben 0·2342 Grm. AgCl und 0·0040 Grm. Ag.

0·3439 Grm. gaben 19·4 CC. N bei 19° C. und 750·5 Mm. Barometerstand.

0·3921 Grm. gaben 22·5 CC. N bei 18° C. und 741 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{11}H_8ClNO_2$	Gefunden
C	59·59	60·27
H	3·61	3·81
Cl	16·02	15·26
N	6·32	6·45 u. 6·39

Zur weiteren Bestätigung, dass die untersuchte Substanz ein Citraconchloranil sei, wurde eine Zersetzung derselben mit Ammoniak versucht und wurde zu diesem Zwecke die Verbindung in Ammoniakflüssigkeit vertheilt. Beim Erhitzen löste sich dieselbe vollständig auf und wurden die beim Kochen auftretenden Dämpfe in einem Kühler aufgefangen.

Bald traten in der Kühlröhre weisse Krystalle auf, deren Bildung neuerdings erfolgte, als in den Destillirkolben wieder Ammoniak eingetragen wurde. Neuer Zusatz von Ammoniak und andauerndes Kochen wurden nun so lange fortgesetzt, als noch in der Kühlröhre Krystallabscheidungen stattfanden. Das mit dem Wasserdampfe übergegangene Product wurde mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Es zeigte einen an Anilin erinnernden Geruch, und aus Alkohol umkrystallisirt liess die Verbindung deutlich die Gestalt von Octaedern erkennen. Der Schmelzpunkt wurde bei 69° gefunden. Die Analyse des Körpers ergab folgende Daten:

0·1832 Grm. gaben 0·2038 Grm. AgCl und 0·0024 Grm. Ag entsprechend 27·94% Cl, während das Monochloranilin C_6H_6ClN 27·84% enthält.

Das Zersetzungsproduct des Citraconchloranils ist also Chloranilin, und zwar, wie aus obigen Eigenschaften hervorgeht, Parachloranilin, dessen Schmelzpunkt mit 70° angegeben wird. Demnach wäre das Einwirkungsproduct des Chlors auf Citraconanil näher zu bezeichnen als Citraconparachloranil.

Der Inhalt des Destillirkolbens wurde gleichfalls einer Untersuchung unterzogen, um zu finden, ob die Citraconsäure nicht etwa bei dieser Zersetzung des Citraconparachloranils durch Ammoniak eine Veränderung erlitten habe. Zu diesem Behufe wurde das Blei- und Silbersalz dargestellt und das Verhalten der Säure beim Abdampfen beobachtet. Bei diesem letzteren Versuche wurden die stechenden Dämpfe des Citraconsäureanhydrites deutlich wahrgenommen, wie sie immer auftreten, wenn man eine Citraconsäurelösung auf dem Wasserbade verdampft.

Blei- und Silbersalze stimmten in den Eigenschaften vollkommen überein mit denjenigen der Citraconsäuresalze und die Metallbestimmungen führten auch zu Zahlen, welche den Metallgehalten dieser Salze entsprechen.

Das Bleisalz ist körnig, krystallinisch und gaben 0·7246 Grm. bei 100° getrockneter Substanz 0·1557 Grm. PbO und 0·3022 Grm. Pb, woraus sich ein Bleigehalt von 61·56% Pb berechnet, gegen 61·79% Pb theoretisch.

Das Silbersalz, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, gab farblose Nadeln und lieferten 0·3668 Grm. bei 100° getrockneter

Substanz unter Verglimmen 0·2286 Grm. Ag entsprechend 62·15% Ag, während die Theorie 62·78% erfordert. Die Salze sind daher reine citraconsaure Salze.

Es geht sonach aus diesen Versuchen hervor, dass das Chlor bei seiner Einwirkung auf Citraconanil die Substitution eines Wasserstoffatomes im Anilinreste bewirkt; hingegen aber den Rest der Citraconsäure unverändert lässt.

Citraconsäure und Brom.

Wenn man auf ein Molekül Citraconanil, in Wasser vertheilt, eine zwei Atomen entsprechende Brommenge einträgt, so wird das Brom begierig aufgenommen unter reichlicher Bildung von HBr. Das hiebei zu gewärtigende Monobromsubstitutionsproduct wurde in ganz ähnlicher Weise wie das oben beschriebene Chlorsubstitutionsproduct abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet glänzend weisse Nadeln. Die Analyse des gereinigten Productes ergab aber immer einen um 1—2% höheren Bromgehalt als der angedeuteten Verbindung entspricht, und konnten wir auf diesem Wege kein reines Monobromsubstitutionsproduct erhalten. Schmelzpunkt 118° C.

Wir versuchten daher Brom in solcher Menge zur Einwirkung zu bringen, als leicht von dem Citraconanil aufgenommen wird.

Vertheilt man, wie bei den Versuchen mit Chlor, das Citraconanil in Wasser und trägt dann soviel Brom ein, dass auf ein Molekül Citraconanil vier Atome Br entfallen, so wird das Brom von dem Citraconanil rasch und vollständig aufgenommen und eine kleine, frei bleibende Brommenge lässt sich dann leicht durch Erwärmen vertreiben. Das Einwirkungsproduct des Broms bildet eine zähe Masse, die jedoch bald fest wird. Löst man die Reactionsmasse in heissem Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten desselben blendend weisse Nadeln aus, welche dann ziemlich bedeutender Alkoholmengen bedürfen, um sich neuerdings zu lösen.

Wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt zeigen sie einen constanten, bei 178° C. liegenden Schmelzpunkt.

Sehr vorsichtig der Sublimation unterworfen, bleibt die Verbindung unzersetzt, bei etwas zu raschem Erwärmen findet Verfärbung und Zersetzung statt.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Product gab folgende analytische Daten:

0·3220 Grm. Substanz gaben 0·0642 Grm. H_2O und 0·4590 Grm. CO_2.

0·3084 Grm. Substanz gaben 0·0583 Grm. H_2O und 0·4373 Grm. CO_2.

0·5041 Grm. Substanz gaben 0·5321 Grm. AgBr und 0·0073 Grm. Ag.

0·3679 Grm. Substanz gaben 13·2 CC. N bei 20° C. und 750·5 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{11}H_7Br_2NO_2$	Gefunden
C.....	38·26%	38·77% u. 38·65%
H	2·03	2·21 u. 2·10%
Br	46·37	45·96
N	4·06	4·03

Das eben beschriebene nadelförmige Product ist demnach ein Bibromcitraconanil.

Es war nun weiter zu untersuchen, ob beide eingetretenen Bromatome Benzolwasserstoff ersetzten oder ob auch eine Substitution im Citraconsäurerest stattgefunden hat. Diese Frage zu entscheiden, wurde das getrennte Product anhaltend mit Ammoniak gekocht.

Bei Anwendung von Ammoniak verlief die Zerlegung glatter als bei Verwendung von Natronlauge oder Barythydrat, wesshalb wir zu unseren Versuchen immer das erstere benützten. Das Kochen geschah unter wiederholter Erneuerung des Ammoniaks durch circa 48 Stunden am Kühler.

Im Kühlrohre traten bald weisse Krystalle auf, während sich im Kolben nicht unbeträchtliche Mengen harzartiger Substanz bildeten. Das Kochen wurde erst unterbrochen als sich keine neuen Krystallbildungen in der Kühlröhre mehr zeigten. Die im Destillate enthaltenen Kryställchen wurden aus Äther umkrystallisirt und zeigten oktaedrische Gestalt. Der Schmelzpunkt ergab sich zu 60° C. und das Verhalten gegen Säuren stimmte vollkommen mit demjenigen des Parabromanilins.

0·3259 Grm. gaben 0·3421 Grm. AgBr und 0·0069 Grm. Ag entsprechend 46·23% Br. Die Formel C_6H_6BrN erfordert 46·78% Br.

Es wurde sonach nur ein Wasserstoffatom des Benzolkernes durch Brom ersetzt und musste daher das zweite Bromatom in den Citraconsäurerest eingetreten sein.

Um nun die Natur der Säure zu erkennen, welche bei der Zerlegung des Bromcitraconparabromanils entstanden war, wurde der Inhalt des Destillirkolbens, in welchem die Zersetzung vorgenommen wurde, einer näheren Untersuchung unterzogen. Hiebei konnte leicht nachgewiesen werden, dass beträchtliche Mengen des Broms in Form von BrH abgeschieden wurden. Jedoch konnte, selbst bei mehrtägigem Kochen und grossem Überschusse an Basen (in einzelnen Fällen wurde auch Natron und Baryt angewendet) nur stets weniger Brom in Form von Bromiden nachgewiesen werden, als der Hälfte des im Bromcitraconparabromanils enthaltenen Broms entsprochen hätte. Hieraus konnten wir bereits schliessen und fanden dies später bestätigt, dass ein Theil des Broms noch in Form eines anderen bromhältigen Productes sich erhalten habe.

Durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther konnte aus der Flüssigkeit eine Säure gewonnen werden, welche nach dem Verdunsten des Äthers in Form von strahlig krystallinischen Massen zurückblieb. Beim Zusammenbringen derselben mit Wasser trat Trübung ein, welche beim Erwärmen am Wasserbade verschwand, wobei auch ein Geruch auftrat, welcher an denjenigen der Citraconsäuredämpfe lebhaft erinnnerte.

Die in der Kälte mit Wasser erzeugte Lösung wurde durch Filtration von den klebrigen und flockigen Ausscheidungen getrennt, welche sich auf Zusatz von Wasser gebildet hatten und zur Herstellung eines Silber- und Bleisalzes benützt. Ersteres krystallisirte in Prismen und liess sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren, letzteres in mikroskopischen Sphärokrystallen und ergab die Untersuchung beider Salze, dass sie auf ein Atom Brom zwei Atome Ag, respective ein Atom Pb enthielten, also einer zweibasischen Säure angehören. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Pb-Satzes führte zu folgenden Daten:

0·2474 Grm. Substanz gaben 0·1726 Grm. $PbSO_4$.

0·2262 Grm. Substanz gaben 0·1540 Grm CO_2 und 0·0333 Grm. H_2O.

0·2536 Grm. Substanz gaben 0·1050 Grm. AgBr (nach dem Glühen mit CaO).

	Berechnet für $C_7H_7BrPbO_4$	Gefunden
C.....	19·00%	18·57%
H.....	1·58	1·63
Br.....	18·10	17·61
Pb.....	46·83	47·66

Das Silbersalz, über Schwefelsäure getrocknet, zeigte folgende Zusammensetzung:

0·2542 Grm. Substanz gaben 0·2165 Grm. AgBr, entsprechend 48·92% Ag.

0·2350 Grm. Substanz gaben 0.1552 Grm. CO_2 und 0·0264 Grm. H_2O.

0·5602 Grm. Substanz gaben (nach der Methode von Carius) 0·2299 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_7H_7Ag_2BrO_4$	Gefunden
C.....	18·62%	18·00%
H.....	1·55	1·57
Ag.....	47·88	48·92
Br.....	17·73	17·46

Aus diesen Zahlen ist zu schliessen, dass die untersuchten Salze von einer Säure $C_7H_9BrO_4$ stammen, also von einem Bromsubstitutionsproduct einer Säure $C_7H_{10}O_4$, welche der Citraconsäurereihe $C_nH_{2n-4}O_4$ angehört.

Die erwähnten Zahlen stimmen nur annähernd und nicht genügend scharf mit den theoretischen überein, doch hinderte uns die geringe Ausbeute an reinen Salzen, genauere Resultate zu erlangen.

Nach unseren Beobachtungen scheint etwa nur ein Achtel des gesammten im Bromcitraconparabromanilin enthaltenen Broms,

bei dessen Zersetzung mit Ammoniak in Form dieser Säure aufzutreten und ginge die Spaltung dann in der Weise vor sich, dass die bromsubstituirte Citraconsäure in eine bromhältige höhere homologe Säure übergeht, unter Bildung von Nebenproducten, deren Natur wir vorläufig nicht feststellen konnten. Wir behalten uns vor, die obenerwähnte Säure, für welche wir die Zusammensetzung $C_7H_9BrO_4$ aus dem Blei und Silbersalze ableiteten, einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

„Aus diesem Resultate geht aber mit Bestimmtheit hervor, dass das zweite Bromatom des Bibromcitraconanils sich im Citraconsäurerest befindet und die oben beschriebene Verbindung daher als Bromcitraconparabromanil anzusprechen ist.“

Zur Kenntniss der Thiohydantoïne.

Von **Rudolf Andreasch,**
Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(II. Abhandlung.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1887.)

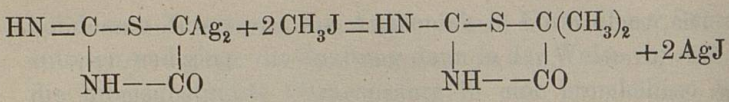
Neuere Untersuchungen von J. M. Loven[1] haben gezeigt, dass die zwischen einem Carbonyl und einem Schwefelatom gelagerten Methylengruppen der Sulfondiessigsäure $(HOCOCH_2)_2 . SO_2$ einen ganz ähnlichen Charakter besitzen, wie die Methylengruppen im Acetessig- oder Malonsäureester. Eine analoge Atomgruppirung kommt auch dem Thiohydantoïn zu, das in Bezug auf sein Isonitrosoproduct dem Malonylharnstoff oder der Barbitursäure am nächsten vergleichbar ist.

Für letzteren Körper haben bekanntlich Conrad und Guthzeit[2] nachgewiesen, dass in den salzartigen Verbindungen desselben nicht der Wasserstoff der Imidgruppen, sondern jener der Methylengruppe durch Metall (Silber) vertreten ist, indem es ihnen gelang, aus der Silberverbindung der Barbitursäure durch Jodmethyl eine Dimethylbarbitursäure darzustellen, welche mit der von Mulder[3] aus Dimethylharnstoff und Malonsäure erhaltenen isomer ist und welche bei der Spaltung durch Basen neben Harnstoff die Dimethylmalonsäure ergibt.

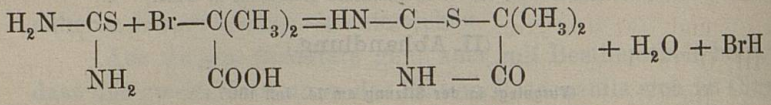
Ähnliche Verhältnisse liessen sich auch beim Thiohydantoïn erwarten, das, wie ich vor Jahren gefunden,[4] ebenfalls leicht ein Silbersalz gibt. Würden auch hier von den vier vorhandenen Wasserstoffatomen nicht jene der Imid-, sondern die der Methylengruppen durch das Silber ersetzt, so müsste daraus durch Jodmethyl im Sinne folgender Gleichung:

---

[1] Berichte d. d. chem. Gesellsch. **17,** 2817.
[2] Daselbst **14,** 1643.
[3] Daselbst **12,** 466.
[4] Daselbst **12,** 972.



ein Dimethylthiohydantoïn gebildet werden, das ein Derivat der Isobuttersäure wäre und auch durch eine Reaction von Thioharnstoff und α-Bromisobuttersäure gemäss folgendem Schema:

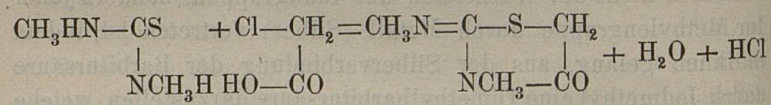


gebildet werden könnte.

Wie weit sich diese Voraussetzungen erfüllten, soll im Folgenden dargesellt werden.

α-Dimethylthiohydantoïn.

Um vorerst die Eigenschaften der isomeren Verbindung kennen zu lernen, wurde dieselbe in typischer Weise aus Dimethylthioharnstoff und Chloressigsäure dargestellt; beide Körper verbinden sich beim Erwärmen der wässrigen Lösung leicht zu dem gewünschten Producte:



Da nach den an den methylirten Alloxanabkömmlingen sowie am Methylthiohydantoïn[1] gemachten Erfahrungen anzunehmen war, dass sich das entstandene Dimethylthiohydantoïn in Äther lösen würde, so wurde das Reactionsproduct zur Bindung der Salzsäure mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge hinterliessen beim Abdampfen eine röthlich gefärbte Krystallmasse, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser in farblosen, langen und sehr dünnen Prismen, die oft zu grossen Büscheln verwachsen waren, erhalten werden konnte.

---

[1] Monatshefte f. Chemie 6, 842.

Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab die erwartete Zusammensetzung eines Dimethylthiohydantoïns, $C_5H_8N_2SO$.

I. 0·21825 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0·333 Grm. CO_2 und 0·111 Grm. H_2O, entsprechend 0·09082 Grm. C und 0·0123 Grm. H.

II. 0·320 Grm. Substanz gaben 56 CC. Stickstoff bei 16° C. und 730 Mm. Druck, entsprechend 0·0627696 Grm. N.

III. 0·357 Grm. Substanz gaben, nach Carius oxydirt, 0·580 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0·07974 Grm. Schwefel.

In Percenten ausgedrückt:

	Berechnet		Gefunden		
			I	II	III
C_5	60	41·67	41·61	—	—
H_8	8	5·56	5·65	—	—
N_2	28	19·44	—	19·58	—
S	32	22·22	—	—	22·34
O	11	11·11	—	—	—
Mol. =	144	100·00			

Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff etc. leicht löslich; ihr Schmelzpunkt liegt bei 71°. Im Röhrchen erhitzt, schmilzt die Verbindung erst und verdampft dann unzersetzt; bei 100° ist sie bereits merklich flüchtig, ja selbst bei gewöhnlicher Temperatur findet Verdunstung statt, wie daraus hervorgeht, dass einige Kryställchen, lose bedeckt stehen gelassen, nach einigen Tagen verschwunden sind. Das α-Dimethylthiohydantoïn besitzt einen eigenthümlichen, an Nikotin und Schwefelverbindungen zugleich erinnernden Geruch, der möglicherweise wohl nur einer geringen Verunreinigung zuzuschreiben ist, obwohl es bei der Flüchtigkeit des Körpers nicht ausgeschlossen erscheint, dass der Geruch der Verbindung eigenthümlich ist.

Kocht man das Thiohydantoïn mit Lauge, so lässt sich nach kurzem Thioglycolsäure in der Flüssigkeit nachweisen.

Wird die Lösung des Körpers mit salpetriger Säure behandelt und hierauf neutralisirt, so fällt das Isonitrosoproduct in dünnen, gelblichen Schüppchen aus, welche bei 220° schmelzen.

0·264 Grm. gaben 56·5 CC. Stickstoff bei 18° C. und 737 Mm. Druck, entsprechend 0·0632461 Grm. Stickstoff.

Formel $C_5H_7N_3SO_2$

Verlangt	Gefunden
24·28% N	23·96% N.

Imidocarbaminthioisobuttersäureanhydrid.

α-Bromisobuttersäure, aus Brom und Isobuttersäure dargestellt, scheint beim Erwärmen mit der berechneten Menge Thioharnstoffes in wässeriger Lösung nur langsam einzuwirken; dampft man aber das Wasser weg, und erhitzt dann im Kölbchen vorsichtig über freiem Feuer, so verschwindet nach kurzem die Reaction auf Thioharnstoff. Man löst die Schmelze in wenig Wasser und neutralisirt genau mit Ammoniak, wodurch sogleich ein krystallinischer Niederschlag ausfällt, der nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser flächenreiche Krystallkörner bildet. Bei langsamer Krystallisation werden auch spiessförmige Krystalle oder übereinander geschobene Tafeln erhalten.

Die Analyse zeigte, dass das erwartete Thiohydantoïn der Isobuttersäure

$$\begin{array}{l} HN = C—S—C(CH_3)_2 \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ \quad NH - CO \end{array}$$

vorlag.

I. 0·324 Grm. Substanz gaben im Bajonettrohr mit chromsaurem Blei verbrannt, 0·496 Grm. Kohlensäure und 0·172 Grm. Wasser, entsprechend 0·13527 Grm. C und 0·0191 Grm. H.

II. 0·2305 Grm. Substanz gaben 40·5 CC. Stickstoff bei 21° C. und 730 Mm. Druck, entsprechend 0·0442 Grm. Stickstoff.

Berechnet für	Gefunden	
$C_5H_8N_2SO$	I	II
41·67% C	41·75%	—
5·56% H	5·90%	—
19·44% N	—	19·18%

Beim Erhitzen decrepitirt die Verbindung, entwickelt weisse Dämpfe, schmilzt später und verkohlt erst ganz zuletzt; im

Röhrchen erhitzt, wird der Schmelzpunkt bei 242° C gefunden. In kaltem Wasser löst sich das Imidocarbaminthioisobuttersäureanhydrid schwer, leicht wird es von heissem Wasser, sowie von Alkohol aufgenommen.

Mit Lauge gekocht, gibt die Verbindung auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid eine braunrothe, sehr bald verschwindende Färbung, indem sie dabei in Cyanamid und Thioisobuttersäure zerfällt.

Oxydation. Löst man die Verbindung in verdünnter Salzsäure und trägt die berechnete Menge chlorsauren Baryts in kleinen Antheilen ein, so verschwindet die anfangs auftretende Grünfärbung ohne jede Gasentwicklung. Die Flüssigkeit wurde nach beendeter Oxydation zur Verjagung der Salzsäure verdampft, der Rückstand zur Zersetzung einer möglicherweise entstandenen, aus Harnstoff und Sulfobuttersäure gepaarten Verbindung (vergl. Carbamidsulfonessigsäure[1]) mit Barythydrat gekocht, dann mit Schwefelsäure neutralisirt, eingedampft und der Rückstand mit starkem Alkohol ausgekocht. Derselbe hinterliess beim Verdampfen nadelförmige Krystalle von Harnstoff, die in das Nitrat verwandelt wurden.

0·521 Grm. der getrockneten, aus heissem Alkohol umkrystallisirten Substanz verbrauchten zur Neutralisation 15·7 CC. Lauge, wovon 1 CC = 17 Mg. Salpetersäure, entsprechend 0·2669 Grm. HNO_3.

Berechnet für $CON_2H_4.HNO_3$	Gefunden
51·22% HNO_3	51·23% HNO_3

Das vom Alkohol nicht gelöste Barytsalz wurde in Wasser aufgenommen, die geringe noch vorhandene Menge von Chlorbaryum durch schwefelsaures Silber entfernt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entsilbert und eingedampft. Beim Erkalten erstarrte der Rückstand zu haarfeinen, dicht verfilzten Nadeln, welche durch die Analyse als das Barytsalz der bisher noch nicht dargestellten α-Sulfonbuttersäure erkannt wurden.

[1] Monatshefte f. Chemie 4, 131.

I. 0·3475 Grm. verloren bei 250° 0·067 Grm. Wasser und gaben 0·217 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 0·12761 Grm. Ba.

II. 0·2715 Grm. Substanz gaben beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat nach Piria-Schiff[1] 0·165 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 0·02268 Grm. S.

III. 0·2445 Grm. Substanz gaben 0·113 Grm. Kohlensäure und 0·088 Grm. Wasser, entsprechend 0·03082 Grm. C und 0·0098 Grm. H.

IV. 0·258 Grm. Substanz verloren bei 250° 0·0495 Grm. Wasser und gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·159 Grm. Barymsulfat, entsprechend 0·0935 Grm. Ba.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_4H_6BaSO_5 + 4H_2O$, welche verlangt:

	Berechnet	Gefunden I	II	III	IV
C	12·80%	—	12·61	—	—
H	3·73%	—	4·01	—	—
Ba	36·53%	36·72	—	—	36·24
S	8·53%	—	—	8·35	—
H_2O	19·20%	19·28	—	—	19·18

Das Salz verliert sein Krystallwasser erst vollständig bei 250°, während unter 200° nur $3^1/_2$ Moleküle abgegeben werden.

In Wasser ist das Salz ziemlich leicht löslich; eine genaue Bestimmung der Löslichkeit bei 16° C ergab:

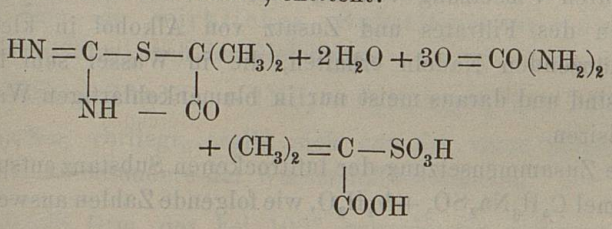
11·776 Grm. der gesättigten Lösung hinterliessen nach dem Abdunsten und Erhitzen des Rückstandes bei 250° 0·505 Grm.

Es braucht sonach ein Theil wasserfreien Salzes 22·3 Theile und ein Theil krystallisirten Salzes 17·8 Theile Wasser zu seiner Lösung. In Alkohol ist das sulfonbuttersaure Baryum nicht löslich, wesshalb die wässrige Lösung durch Zusatz von Alkohol das Salz in Form zarter seidenglänzender Nadeln ausfallen lässt, die nach dem Abpressen eine Masse von caffeïnartigem Aussehen darbieten.

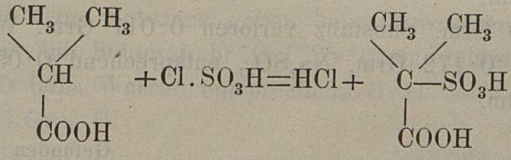
[1] Bei den Barytsalzen von Sulfonsäuren, deren Zersetzungstemperatur meist sehr hoch liegt, gibt dieses einfache Verfahren bei einiger Vorsicht ganz brauchbare Resultate.

Wird eine verdünnte wässrige Lösung soweit eingedampft, dass sich beim Erkalten nur sehr wenig Salz ausscheidet, so bildet dasselbe in der Flüssigkeit kugelige Polster, aus ungemein zarten Nadeln bestehend, die ganz den Eindruck gewisser Pilzrasen machen; mit dem Glasstabe lassen sie sich als fadenziehende, schleimige Masse aus der Flüssigkeit herausheben.

Um auf den Oxydationsprocess zurückzukommen, so verläuft derselbe in der bisher bei allen Thiohydantoïnen und ähnlichen Körpern beobachteten Weise, indem neben Harnstoff die Sulfonsäure der mit dem Thioharnstoff gepaarten Säure, in unserem Falle α-Sulfonisobuttersäure, entsteht:



Dieselbe Sulfonisobuttersäure entsteht auch durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure (Schwefelsäurechlorhydrin) auf Isobuttersäure:



Man erwärmt zu diesem Zwecke die Isobuttersäure mit etwas mehr Chlorsulfonsäure, als obiger Gleichung entspricht, vor dem Rückflusskühler am Wasserbade. Wenn nach einiger Zeit die Salzsäureentwickelung nachgelassen und die Flüssigkeit eine braune Farbe angenommen hat, wird der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, mit Baryumcarbonat neutralisirt und das Filtrat vom schwefelsauren Baryt eingedampft. Der Rückstand erstarrt bald zu nadelförmigen Krystallen, die von dem sie durchsetzenden Syrup durch Absaugen getrennt werden. Nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren erhält man das Barytsalz rein mit allen oben angeführten Eigenschaften.

0·2735 Grm. Substanz gaben bei 250° 0·0525 Grm. Wasser ab und hinterliessen beim Abrauchen mit SO_4H_2 0·170 Grm. $BaSO_4$ entsprechend 0·0997 Grm. Ba.

Berechnet für $C_4H_6BaSO_5+4H_2O$	Gefunden
19·20% H_2O	19·20% H_2O
36·53% Ba	36·55% Ba

Sulfonbuttersaures Natrium. Das Natriumsalz wird leicht durch Umsetzung von Natriumsulfat mit dem Barytsalze, Einengen des Filtrates und Zusatz von Alkohol in kleinen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, die in Wasser sehr leicht löslich sind und daraus meist nur in blumenkohlartigen Warzen krystallisiren.

Die Zusammensetzung der lufttrockenen Substanz entspricht der Formel $C_4H_6Na_2SO_5+{}^1/_2H_2O$, wie folgende Zahlen ausweisen.

I. 0·327 Grm. gaben beim Erhitzen auf 200° 0·013 Grm. Wasser ab und hinterliessen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·211 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0·0684 Grm. Natrium.

II. 0·270 Grm. Substanz verloren 0·011 Grm. Wasser und gaben 0·172 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0·05576 Grm. Natrium.

Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
20·81% Na	20·92	20·65% Na
4·07% H_2O	3·96	4·07% H_2O.

Dieselbe Sulfonbuttersäure liess sich durch Umsetzung von α-Bromisobuttersäure mit schwefligsaurem Ammonium erwarten. Wiederholte Versuche in dieser Richtung ergaben stets ein in breiten, glänzenden Nadeln krystallisirendes, leicht lösliches Barytsalz, dessen Analyse annähernd zur Formel $C_4H_6BaSO_5+2H_2O$ stimmte, welches aber von dem oben beschriebenen Salzes verschieden war.

Diargentthiohydantoïn. $HN{=}C{-}S{-}C\,Ag_2$ (NH — CO)

Diese Verbindung erhält man durch Eingiessen einer warmen wässrigen Lösung von Thiohydantoïn (1 Molekül) in eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat (2 Moleküle) als weissen, pulverigen, sich rasch sedimentirenden Niederschlag. Nach dem Auswaschen und Trocknen stellt die Verbindung weisse Kuchen von muschlichem Bruche dar, die sich nicht in Ammoniak und nur schwer in Salpetersäure auflösen. Dem Lichte ausgesetzt, färbt sich die Verbindung oberflächlich grau. Dass hier ein wirkliches Substitutionsproduct des Thiohydantoïns, nach der Gleichung:

$$C_3H_4N_2SO + 2AgNO_3 + 2NH_3 = C_3H_2Ag_2N_2SO + 2NH_4.NO_3$$

entstanden, vorliegt, ergibt sich aus der unten mitgetheilten Analyse, insbesondere der Wasserstoffbestimmung.

I. 0·528 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben beim Fällen mit Salzsäure 0·452 Grm. Chlorsilber und 0·004 Grm. Silber, entsprechend 0·34423 Grm. Ag.

II. 0·322 Grm. Substanz gaben 0·280 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0·21076 Grm. Silber.

III. 0·4255 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Bleichromat im Bajonettrohr 0·1725 Grm. Kohlensäure und 0·0305 Grm. Wasser, entsprechend 0·047045 Grm. C und 0·0034 Grm. H.

	Berechnet		Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III
C_3	36	10·91	—	—	11·06
H_2	2	0·61	—	—	0·80
Ag_2	216	65·45	65·20	65·45	—
N_2	28	8·48	—	—	—
S	32	9·70	—	—	—
O	16	4·85	—	—	—
Mol. =	330	100·00			

Mit Schwefelwasserstoff behandet, regenerirt die Verbindung unverändertes Thiohydantoïn.

β-Dimethylthiodantoïn.

Dasselbe wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf die Silberverbindung des Thiohydantoïns gebildet; die Umsetzung erfolgt sehr leicht, zum Theile schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die feingeriebene Silberverbindung wird mit der berechneten Menge Jodmethyl und überschüssigem Methylalkohol in eine starkwandige Flasche gegeben und einige Stunden auf 50°, später auf 70° erwärmt. Stärkeres Erhitzen, zumal im Beginne der Umsetzung, sowie ein Überschuss von Jodmethyl sind zu vermeiden, weil dadurch schmierige Nebenproducte in grösserer Menge entstehen. Bei richtig geleitetem Processe zeigt sich nach dem Erkalten der über dem Jodsilber stehende Alkohol von farblosen Krystalldrusen durchsetzt. Zur Abscheidung der neuen Verbindung erhitzt man den Flascheninhalt auf Zusatz von Äthylalkohol zum Sieden und filtrirt kochend ab; beim Erkalten des Filtrates schiesst die Verbindung in langgestreckten, sechs seitigen, zu lockeren Drusen zusammengelagerten Blättchen an.

Durch Auskochen des Rückstandes mit Alkohol erhält man weitere Mengen der Substanz.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab die Zusammensetzung eines Dimethylthiohydantoïns, so dass die Bildung nach der Gleichung:

$$C_3H_2Ag_2N_2SO + 2CH_3J = 2AgJ + C_3H_2(CH_3)_2N_2SO$$

vor sich gegangen ist.

I. 0·2825 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei im Bajonettrohr 0·4295 Grm. Kohlensäure und 0·1435 Grm. Wasser, entsprechend 0·117136 Grm. C und 0·01594 Grm. H.

II. 0·300 Grm. Substanz verbrauchten 4·1 CC. einer Säure, wovon 1 CC. = 14 Mg. Stickstoff, entsprechend 0·0574 Grm. N.

III. 0·254 Grm. Substanz gaben, wie oben verbrannt, 0·390 Grm. Kohlensäure und 0·130 Grm. Wasser, entsprechend 0·10636 Grm. C und 0·0144 Grm. H.

IV. 0·2465 Grm. Substanz gaben 0·3755 Grm. Kohlensäure und 0·133 Grm. Wasser, entsprechend 0·10241 Grm. C und 0·01481 Grm. H.

V. 0·322 Grm. Substanz gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat 0·525 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0·07218 Grm. Schwefel.

VI. 0·276 Grm. gaben 47·75 CC. Stickstoff bei 18° und 728 Mm. Druck, entsprechend 0·0528 Grm. Stickstoff.

VII. 0·255 Grm. Substanz gaben 0·388 Grm. Kohlensäure und 0·130 Grm. Wasser, entsprechend 0·10582 Grm. C. und 0·014 Grm. H.

Auf Percente umgerechnet, ergibt sich:

	Berechnet		Gefunden						
			I	II	III	IV	V	VI	VII
C_5...	60	41·67	41·46	—	41·87	41·54	—	—	41·50
H_8...	8	5·56	5·64	—	5·69	6·01	—	—	5·66
N_2...	28	19·44	—	19·13	—	—	—	19·12	—
S....	32	22·22	—	—	—	—	22·41	—	—
O....	16	11·11	—	—	—	—	—	—	—
Mol.=144		100·00							

Das erhaltene Dimethylthiohydantoïn ist in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich; am Platinblech erhitzt, tritt mit dem Schmelzen zugleich Aufblähen und Verkohlung ein unter Entwicklung von mercaptanartig riechenden Dämpfen. Im Röhrchen bestimmt, zeigt es einen Schmelzpunkt von 114°.

Zur Aufklärung der Constitution dieser Verbindung wurde die Oxydation (mit Baryumchlorat und Salzsäure) versucht, welche sich bei anderen, ähnlichen Körpern bewährt hat.

Hier zeigten sich jedoch unerwartete Schwierigkeiten. Beim Eintragen von chlorsaurem Baryt in die erwärmte salzsaure Lösung entwickelte sich fortwährend Kohlensäure und zugleich trat starker Mercaptangeruch auf; die Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Barytwasser neutralisirt, abermals eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgekocht und dieser verdunsten gelassen. Der Rückstand bestand aus reinem Harnstoff der in sein Nitrat übergeführt wurde.

I. 0·771 Grm. des aus heissem Alkohol umkrystallisirten Nitrates verlangten zur Neutralisation 22 CC. einer Lauge, wovon 1 CC. = 18 Mg. HNO_3, entsprechend 0·396 Grm. NO_3H.

II. 0·365 Grm. der Verbindung gaben 0·134 Grm. Kohlensäure und 0·1345 Grm. Wasser, entsprechend 0·03654 Grm. C und 0·01494 Grm. H.

Berechnet für Harnstoffnitrat $CON_2H_4.NO_3H$	Gefunden I	Gefunden II
51·22% NO_3H	51·37%	—
9·76% C	—	10·01
4·07% H	—	4·09

Das zweite Oxydations-, respective Spaltungsproduct konnte nicht isolirt werden; ich erhielt in verschiedenen Versuchen Barytsalze, welche aber kein einheitliches Product darstellten. Nur in einem Falle wurde ein leicht lösliches, durch Alkohol aus seiner concentrirten Lösung in krystallinischen Krusten abscheidbares Baryumsalz erhalten, dessen Analyse annähernd auf methansulfonsaures Baryum stimmte.

Nicht glücklicher verliefen die Versuche, durch Kochen des Thiohydantoïns mit Barythydrat zu fassbaren Spaltungsproducten zu kommen. In der vom überschüssigen Baryte durch Kohlensäure befreiten Flüssigkeit erzeugte Silberlösung einen gelben Niederschlag, der durch Auflösen in verdünnter Salpetersäure und vorsichtigem Ausfällen durch Ammoniak gereinigt werden konnte. Eigenschaften wie Zusammensetzung liessen ihn als Cyanamidsilber erkennen.

0·315 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben beim Ausfällen mit Salzsäure 0·341 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0·25668 Grm. Silber.

Berechnet für $CN.NAg_2$	Gefunden
84·37% Ag	81·49% Ag

Die vorstehende Analyse weist zwar ein Deficit von nahezu 3% auf, es haben aber auch andere Chemiker bei der Analyse des Cyanamidsilbers zu niedere Werthe erhalten, so Drechsel[1] und Beilstein und Geuther.[2]

[1] Journ. f. prakt. Chemie, **11**, 294.

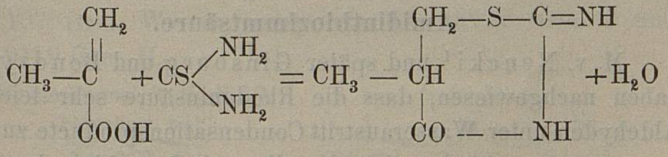
[2] Annal. Chem. Pharm. **108**, 88.

Das neben Cyanamid auftretende schwefelhältige Spaltungsproduct konnte nicht isolirt werden.

Wie nun aus den Eigenschaften und dem Verhalten dieser Verbindung und des vorhin beschriebenen Thiohydantoïns aus Bromisobuttersäure ersichtlich ist, sind beide Verbindungen keineswegs identisch, wie es hätte der Fall sein müssen, wenn die eingangs erwähnten Voraussetzungen eingetroffen wären.

Ja, der von mir als β-Dimethylthiohydantoïn bezeichnete Körper verhält sich nur zum Theile wie andere Thiohydantoïnkörper, indem bei der Oxydation und Spaltung wohl Harnstoff, respective Cyanamid daraus entstehen, keineswegs aber eine Sulfonbuttersäure, beziehungsweise Thiobuttersäure. Doch scheint gerade das Auftreten von Harnstoff und Cyanamid mit Sicherheit dafür zu sprechen, dass im gewöhnlichen Thiohydantoïn die Silberatome den Methylen- und nicht den Imidwasserstoff ersetzen. Bis weitere Versuche entscheidende Resultate geben, muss die Frage über die Constitution der besprochenen Verbindung eine offene bleiben.

Ich möchte nur noch darauf hinweisen, dass auch bei der Bildung des Imidocarbaminthioisobuttersäureanhydrides aus Thioharnstoff und Bromisobuttersäure die Möglichkeit einer Umlagerung nicht ausgeschlossen ist; es wäre denkbar, dass der Thioharnstoff zunächst durch Entziehung von Bromwasserstoff aus der α-Bromisobuttersäure Methakrylsäure bildet, welche sich weiters mit Thioharnstoff zu einem Thiohydantoïn der β-Reihe addirt:



Danach würde auch die beschriebene Sulfonisobuttersäure nicht die α-, sondern die β-Säure sein.

Imidocarbaminthiobuttersäureanhydrid.

Da bei den vorstehend ausgeführten Versuchen auch an einen Übergang aus der Iso-Reihe in die Reihe der normalen Buttersäure gedacht werden konnte, wurde aus α-Brombutter-

säure und Thioharnstoff zum Vergleiche das Thiohydantoïn dargestellt. Beide Körper verbinden sich leicht beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung am Wasserbade. Bei Neutralisation mit Ammoniak fiel ein Krystallmehl aus, das nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem es sich leicht löste, in kurzen, dicken Nadeln auftrat; der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 200°.

Durch die Analyse erwies sich der Körper als das Thiohydantoïn der Buttersäure:

$$CH_3—CH_2—CH(CO—NH)—S—C=NH,$$

wie folgende Werthe ausweisen.

I. 0·237 Grm. Substanz gaben 0·360 Grm. Kohlensäure und 0·123 Grm. Wasser, entsprechend 0·09818 Grm. C und 0·0137 Grm. H.

II. 0·228 Grm. Substanz gaben 39·25 CC. Stickstoff bei 20° C und 738 Mm. Druck, entsprechend 0·043575 Grm. N.

Oder in Percenten		
Berechnet für	Gefunden	
$C_5H_8N_2SO$	I	II
41·67% C	41·42	—
5·56% H	5·69	—
19·44% N	—	19·11

Amidinthiozimmtsäure.

M. v. Nencki[1] und später Ginsburg und Bondzynski[2] haben nachgewiesen, dass die Rhodaninsäure sehr leicht mit Aldehyden unter Wasseraustritt Condensationsproducte zu bilden vermag; so verbindet sich dieselbe mit Benzaldehyd zu einem Derivate der Thiozimmtsäure gemäss folgender Gleichung:

$$SC(NH—CO)—S—CH_2 + OCH—C_6H_5 = SC(NH—CO)—S—C(CO)=CH—C_6H_5$$

[1] Berichte d. d. chem. Gesellsch. **17**, 2277.

[2] Daselbst **19**, 113.

Dass dem Thiohydantoïn ein gleiches Verhalten zukommt, wie bei der analogen Constitution beider Verbindung zu erwarten war, wird durch folgenden Versuch bewiesen.

Fein geriebenes Thiohydantoïn wird mit etwa dem gleichen Gewichte Benzaldehyd in etwas Wasser vertheilt, einige Cubikcentimeter Natronlauge bis zur Lösung des Thiohydantoïns und nun so viel Alkohol zugegeben, dass die Tropfen des Benzaldehyds gerade verschwinden.

Nach ein- bis zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur scheiden sich aus der Flüssigkeit gelblichweisse Krystallwarzen und eben solche Flocken ab, welche auf Zusatz von Wasser noch reichlicher ausfallen. Der neue Körper wurde zunächst aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch dünne Krystallschüppchen erhalten wurden, die zur weiteren Reinigung in verdünnter erwärmter Natronlauge gelöst und durch Zusatz von Essigsäure in Gestalt mikroskopischer, rein weisser Nadeln gefällt wurden.

In Wasser ist die Verbindung, welche sich durch die unterstehende Analyse als Imidocarbaminthiozimmtsäure oder Amidinthiozimmtsäure erwiess, unlöslich.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Werthe:

I. 0·23525 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen im Bajonettrohr 0·4675 Grm. Kohlensäure und 0·1005 Grm. Wasser, entsprechend 0·1275 Grm. C. und 0·01116 H.

II. 0·3115 Grm. Substanz gab 35·5 CC. Stickstoff bei 20° C und 740 Mm. Druck, entsprechend 0·038997 Grm. N.

III. 0·255 Grm. Substanz gaben 0·505 Grm. Kohlensäure und 0·107 Grm. Wasser, entsprechend 0·13772 Grm. C und 0·0119 Grm. H.

Für die Formel $C_{10}H_{10}N_2SO_2$ berechnen sich	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III
54·05% C	54·20	—	54·01
4·50% H	4·75	—	4·67
12·61% N	—	12·52	—

Die Bildung des Körpers erfolgt sonach gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} HN=C-S-CH_2+OCH-C_6H_5=HN=C-S-C=CH-C_6H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad NH-CO \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad NH_2 \quad COOH \end{array}$$

und kann derselbe auch als Benzylidenthiohydantoïnsäure bezeichnet werden.

Wird die Substanz längere Zeit mit Natronlauge gekocht, so tritt der Geruch nach Bittermandelöl auf, es erfolgt mithin hierbei mindestens theilweise eine Spaltung in die Componenten.

Auch mit Chloral, Äthylaldehyd und Brenztraubensäure wurden Condensationsproducte darzustellen versucht, aber stets nur leicht lösliche, zur weiteren Untersuchung wenig einladende Körper erhalten.

Dagegen gibt das Thiohydantoïn beim Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin in wässeriger Lösung einen in gelben Nadeln krystallisirenden Körper, der näher untersucht worden soll.

Salze des Thiohydantoïn.

Das Thiohydantoïn gibt als schwach basischer Körper mit Säuren salzartige Verbindungen, von denen bisher nur das Chlorhydrat näher beschrieben wurde.

Das Sulfat $(C_3H_4N_2SO)_2H_2SO_4$ erhält man, wenn man feingepulvertes Thiohydantoïn mit Alkohol von 80% und etwas concentrirter Schwefelsäure zum Kochen erhitzt, heiss filtrirt und das Filtrat erkalten lässt, in Gestalt dünner, lebhaft glänzender Tafeln, welche nach dem Trocknen wie Cholestrophan aussehen. Die Verbindung löst sich in Wasser leicht mit stark saurer Reaction.

0·318 Grm. der Substanz verbrauchten zur Neutralisation 6·7CC einer Natronlauge, wovon 1 CC = 14·0663 Mgm. Schwefelsäure, entsprechend 0·0942 Grm. SO_4H_2.

Berechnet	Gefunden
29·70%	29·64% SO_4H_2.

Das Nitrat $C_3H_4N_2SO.HNO_3$ wird durch Auflösen von Thiohydantoïn in salpetrigsäurefreier Salpetersäure und Verdunstenlassen über Kalk in glänzenden flachen Nadeln und Prismen erhalten.

0·4215 Grm. Substanz verbrauchten zur Neutralisation 8·3 CC. einer Lauge, wovon 1 CC. = 18·009 Mg HNO_3, entsprechend 0·149474 Grm. HNO_3.

Berechnet	Gefunden
$35 \cdot 20\%$	$35 \cdot 46\% HNO_3$.

Das Oxalat, $C_3H_4N_2SO.C_2H_2O_4 + H_2O$ bildet sich beim Verdampfen der gemischten Lösungen von gleichen Molekülen beider Componenten; nimmt man auf ein Molekül Oxalsäure zwei Moleküle Thiohydantoïn, so sind dem erhaltenen Salze noch unverbundene Thiohydantoïnnadeln beigemischt. Das Oxalat bildet kurze Säulen oder Prismen, die häufig treppenartig zu grösseren Krystalldrusen verwachsen sind.

I. 0·407 Grm. verbrauchten 3·6 CC. Lauge, 1 CC. = 45 Mg. Oxalsäure, entsprechend 0·162 Grm Oxalsäure.

II. 0·3145 Grm. neutralisirten 9·85 CC. Lauge, wovon 1 CC. = 12·855 Mg. Oxalsäure, entsprechend 0·1266 Grm. Oxalsäure.

Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
$40 \cdot 18\%$ Oxalsäure	$39 \cdot 80$	$40 \cdot 26\%$

Das Pikrat, $C_3H_4N_2SO.C_6H_2(NO_2)_3OH$ wird erhalten wenn man molekulare Mengen beider Substanzen in heissem Wasser löst und erkalten lässt; es bildet mikroskopische, äusserst dünne, gekrümmte Nädelchen, mitunter wurden auch grössere platte Nadeln von hochgelber Farbe erhalten.

0·3115 Grm. der getrockneten Verbindung, in heissem Wasser gelöst und unter Zusatz von Phenolphtaleïn bis zum Auftreten eines röthlichen Farbentones titrirt, verbrauchten 3·15 CC. einer Lauge, wovon 1 CC. = 65·7 Mg. Pikrinsäure, entsprechend 0·206955 Grm. Pikrinsäure.

Berechnet	Gefunden
$66 \cdot 38\%$	$66 \cdot 44\%$

Zum Schlusse seien einige Bemerkungen über die Darstellung des Thiohydantoïns gestattet. Ich habe von diesem Körper in den letzten Jahren über über zwei Kilogramme dargestellt und bei Einhaltung folgenden Verfahrens die beste Ausbeute (bis zu 90% der Theorie) erhalten.

Man löst 50 Grm. Thioharnstoff in etwa einem halben Liter Wasser auf, gibt die berechnete Menge (62 Grm.) Chloressigsäure oder einen kleinen Überschuss, ebenfalls in (50 CC.) Wasser gelöst, hinzu und erhält so lange bei 80—90°, bis die Reaction auf Thioharnstoff verschwunden ist. Weniger Wasser als obige Menge zu nehmen, ist nicht angezeigt, weil man sonst meist beträchtliche Mengen von Thiohydantoïnsäure als Nebenproduct erhält. Nach dem vollständigen Erkalten wird die Flüssigkeit unter Kühlung mit der berechneten Menge von Soda, in wenig Wasser gelöst, in kleinen Antheilen versetzt, wobei man Sorge zu tragen hat, dass die Reaction nie alkalisch wird. Nach einigen Stunden wird der erhaltene dünne Krystallbrei abgesaugt und das Filtrat unter Correction der Reaction eingeengt, wobei meist noch eine kleine Menge des Körpers auskrystallisirt. Das nach dem Waschen mit etwas Alkohol und Trocknen erhaltene Thiohydantoïn ist für die meisten Anwendungen genügend rein.

Über Resazoïn und Resorufin.

Von Edmund **Ehrlich.**

(Aus dem chem. Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1887.)

Heinrich Brunner und Charles Krämer[1] haben es für nöthig erachtet, die bisher als Weselsky's Diazoresorcin und Diazoresorufin bekannten Farbstoffe auf die Namen Azoresorcin und Azoresorufin umzutaufen.

Da nun die letztere Bezeichnung ebenso unzutreffend ist als die erste, welche nur der Bequemlichkeit halber bisher beibehalten wurde, schlägt Herr Dr. Benedikt, welcher mich zu den in Folgendem beschriebenen Versuchen angeregt hat, vor, die genannten Verbindungen in Zukunft Resazoïn und Resorufin zu nennen. Damit ist Verwechslungen mit den wahren Diazo- und Azoderivaten des Resorcins vorgebeugt, auch sind die neuen Namen unter möglichster Anlehnung an die alten gebildet.

Meine Versuche erstrecken sich in erster Linie auf das Verhalten des Resazoïns bei der Oxydation.

Die Hoffnung, dabei zu einfacher zusammengesetzten Spaltungsproducten von bekannter Constitution zu kommen, deren Entstehung einen Schluss auf die Formel des Resazoïns gestatten würde, hat sich leider nicht erfüllt. Dennoch theile ich die Resultate meiner Arbeit schon jetzt mit, weil Bernthsen[2], welcher so glücklich war, das vermuthliche Chromogen der Phenolfarbstoffe zu entdecken, Untersuchungen über diese Körpergruppe in Aussicht gestellt hat.

---

[1] Berl. Ber. 17. 1847.

[2] Berl. Ber. 20. 942.

Oxydation des Resazoïns.

Je 10 Grm. Resazoïn werden bei gewöhnlicher Temperatur in 500 CCm. zehnprocentiger Kalilauge gelöst, mit 500 CCm. käuflichem dreiprocentigen Wasserstoffhyperoxyd gemischt und so lange gekocht, bis sich keine Gasblasen mehr entwickeln. Die Farbe der Flüssigkeit geht dabei von blau durch schwarzblau, violett und braun in braungelb über. Man filtrirt ab, lässt erkalten und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Nach längerem Stehen scheidet sich ein hellbrauner krystallinischer Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen wird. Er besteht der Hauptmasse nach aus einer neuen Verbindung, dem Oxyresazoïn, und enthält daneben noch wechselnde Mengen eines amorphen Körpers. Die Ausbeute an rohem Oxyresazoïn beträgt circa 33 Procent.

Das Filtrat gibt an Äther noch kleinere Mengen Oxyresazoïn ab, welche vornehmlich in die beiden ersten Auszüge gehen. Die weiteren Ausschüttlungen liefern beim Verdunsten nur harzartige braune Schmieren, enthalten jedoch ebenso wie die vorhergehenden geringe Mengen des bei 115° schmelzenden Nitroresorcins. Man kann dasselbe durch Kochen der trockenen Rückstände mit Schwefelkohlenstoff leicht extrahiren und durch successives Umkrystallisiren aus Wasser und Benzol reinigen, wobei man es zuweilen in Form grösserer, wohl ausgebildeter Krystalle erhält.

Die Quantität des erhaltenen Nitroresorcins war stets eine so geringe, dass dasselbe kaum als ein Oxydationsproduct des Resazoïns betrachtet werden kann, sondern wohl aus einer Verunreinigung des rohen Resazoïns entstanden sein muss. Davon aber haben wir uns durch Auskochen des verwendeten Resazoïns mit Schwefelkohlenstoff überzeugt, dass es darin nicht schon fertig gebildet vorhanden war.

Ich will dabei darauf hinweisen, dass Mononitrosoresorcin mit Wasserstoffhyperoxyd leicht in das entsprechende Nitroderivat übergeführt werden kann, welche Umwandlung mit anderen Oxydationsmitteln bisher nicht gelungen ist.

Ich habe zum Beispiel 40 Grm. rohes Mononitrosoresorcinnatrium in einem Liter Wasser gelöst, mit 100 CCm. zehnprocentiger Kalilauge und 300 CCm. Wasserstoffhyperoxyd versetzt und erhitzt. Selbst beim Kochen trat keine Gasentwicklung ein. Dann

wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und das Product aus Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute an Nitroproduct betrug 18 Grm., lässt sich aber ohne Zweifel noch erhöhen.

Oxyresazoïn. Kocht man das rohe Oxyresazoïn mit 50-procentigem Weingeist aus und filtrirt, so hinterbleibt auf dem Filter eine verhältnissmässig geringe Menge eines gelben, amorphen, auch in absolutem Alkohol nahezu unlöslichen Körpers, welcher von Alkalien mit gelber Farbe gelöst wird und beim Ansäuern wieder amorph ausfällt. Aus dem weingeistigen Filtrat scheidet sich das Oxyresazoïn beim Erkalten in bräunlichen Nadeln oder Blättchen aus, welche nur sehr schwer nahezu farblos erhalten werden können.

Das Oxyresazoïn ist nicht unzersetzt schmelzbar und gibt beim Erhitzen einen kohligen Rückstand und ein theilweise krystallinisches Sublimat.

In concentrirter Salzsäure und in Eisessig löst es sich auf und fällt bei Wasserzusatz wieder unverändert aus. In Ammoniak und Alkalien löst es sich mit röthlichgelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz, die namentlich nach Zusatz von Alkohol intensiv hervortritt. Doch ist es nicht unmöglich, dass diese Farbenerscheinung von der braunfärbenden Verunreinigung herrührt.

Zur Analyse wurden zwei verschiedene Fractionen aus Weingeist (I. und II.) und die aus Salzsäure umkrystallisirte Substanz (III.) verwendet, nachdem sie bei 100° C. getrocknet worden waren.

	Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2O_7$
	I.	II.	III.	
C	58·54	58·77	58·25	58·69
H	3·54	3·35	3·53	3·26
N	8·30	8·27	—	7·61
O	—	—	—	30·43

Unter Zugrundelegung der alten Formel von Weselsky, über deren Richtigkeit bereits von Weselsky und Benedikt[1] Zweifel erhoben worden sind, die aber doch noch der Wahrheit

[1] Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. 1884. Nov.-Heft.

näher zu kommen scheint als die von Brunner und Krämer aufgestellte, vollzieht sich somit die Bildung des Oxyresazoïns nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Resazoïn}}{C_{18}H_{12}N_2O_6} + O = \underset{\text{Oxyresazoïn.}}{C_{18}H_{12}N_2O_7}$$

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung liefert das Resazoïn ebenfalls Oxyresazoïn, doch verläuft die Reaction lange nicht so glatt wie mit Wasserstoffhyperoxyd.

Oxyresazoïn gibt bei nicht zu lange andauernder Behandlung mit Zink- und Schwefelsäure oder mit Zinkstaub und Ammoniak ein krystallisirendes Reductionsproduct. Man erhält dasselbe am leichtesten in folgender Weise.

Man löst einen Theil Oxyresazoïn in 7 Theilen Wasser und 10 Theilen Ammoniak und erwärmt mit Zinkstaub. Die zuerst gelbe Lösung entfärbt sich rasch, wird aber bei Luftzutritt von der Oberfläche her rasch violett. Man giesst nun, ohne vom Zinkstaub abzufiltriren, in verdünnte Schwefelsäure ein, filtrirt nach dem Erkalten ab, extrahirt den Rückstand mit verdünntem Ammoniak und filtrirt die Lösung in verdünnte Schwefelsäure, wobei sich das Reductionsproduct in farblosen, langen Nadeln abscheidet. Endlich krystallisirt man aus Wasser um.

Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{18}H_{16}N_2O_7$ stimmen. Die Substanz war bei 100° C. getrocknet worden.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C.....	57·56	57·57	57·87	58·06
H.....	4·58	4·56	4·62	4·30
N.....	7·22	—	—	7·53
O.....	—	—	—	30·11

Sämmtliche Stickstoffbestimmungen sind nach Dumas ausgeführt.

Über einige Derivate der Dimethyl-α-Resorcylsäure.

Von **Heinrich Meyer.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1887.)

Nach dem Verfahren von Barth und Sennhofer[1] stellte ich mir zunächst aus der Benzoesäure eine grössere Quantität der symmetrischen Dioxybenzoesäure dar. Dieselbe wurde nach den Angaben von Tiemann[2] mittelst Jodmethyl und Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung methylirt und die nach dem Verseifen hieraus gewonnene Dimethyl-α-Rosorcylsäure untenstehenden Versuchen unterworfen.

Der bei der Methylirung resultirende, bisher nicht beschriebene Ester der Dimethyl-α-Resorcylsäure krystallisirt in grossen vierseitigen Säulen mit einem Schmelzpunkt von 81° und einem Siedepunkt von 298°.

Analyse: 0·327 Grm. Substanz ergaben 0·735 Grm. Kohlensäure und 0·195 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_2(COOCH_3)$	Gefunden
C.....	61·22	61·30
H.....	6·12	6·23

Die Dimethyl-α-Resorcylsäure sublimirt in schönen weissen Nadeln ohne jegliche Zersetzung.

Es ist zu bemerken, dass bei der durch einfaches Kochen am Rückflusskühler vorgenommenen Methylirung trotz aller angewandten Vorsichtsmassregeln, selbst bei bedeutendem Überschuss von Jodmethyl und anhaltendem langen Kochen, niemals mehr als ein Drittel der angewandten Säure in den Ester der

[1] Berl. Berichte IV, S. 631.

[2] Berl. Berichte XIV, S. 1999.

Dimethyl-α-Resorcylsäure überging. Ungefähr ein zweites Drittel zeigte sich stets als Ester der Monomethyl-α-Resorcylsäure und wurde aus der ätherischen Lösung durch Kalilauge von dem Ester der Dimethyl-α-Resorcylsäure getrennt.

Analyse: 0·216 Grm. Substanz ergaben 0·471 Grm. Kohlensäure und 0·104 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_6H_3(OH)(OCH_3)(COOCH_3)$	Gefunden
C	59·34	59·46
H	5·49	5·35

Der Ester der Monomethyl-α-Resorcylsäure ist ein dickflüssiges röthliches Öl, welches bei circa 315° unter Zersetzung siedet.

Das letzte Drittel der methylirten Substanz blieb an Kali gebunden in der ursprünglichen Lösung und wurde mittelst schwefliger Säure, welche zugleich zur Bindung des Jods diente, gefällt. Es zeigte sich, nachdem es durch Sublimation gereinigt war, als Dimethyl-α-Resorcylsäure vom Schmelzpunkt 176°.

Analyse: 0·252 Grm. Substanz ergaben 0·549 Grm. Kohlensäure und 0·125 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_2COOH$	Gefunden
C	59·34	59·41
H	5·49	5·51

Durch wiederholtes Methyliren des Methylester der Monomethyl-α-Resorcylsäure ist es natürlich möglich, nahezu quantitative Ausbeute zu erhalten.

Nitrodimethyl-α-Resorcylsäure $C_6H_2(OCH_3)_2(NO_2)COOH$.

Zur Darstellung der Nitrodimethyl-α-Resorcylsäure wurde die reine Dimethyl-α-Resorcylsäure mit Salpetersäure behandelt und zwar folgendermassen:

1. Die ungelöste Säure wurde mit vierfach verdünnter Salpetersäure erhitzt, ohne Kochen eintreten zu lassen. Die Reaction geht glatt und allmälig vor sich und ist beendet, wenn sämmtliche Substanz sich in der Salpetersäure gelöst hat.

2. Man behandelte eine Lösung der Dimethyl-α-Resorcylsäure und Eisessig mit einer durch das gleiche Volumen Wasser verdünnten Salpetersäure.

Die Ausbeute an Nitrosäure ist in beiden Fällen gleich gross.

Auf Zusatz von kaltem Wasser fällt die Nitrodimethyl-α-Resorcylsäure in gelben Nadeln grösstentheils nieder; der in Lösung bleibende Rest lässt sich mit Äther ausziehen und die mitübergehende salpetrige Säure nach dem Abdestilliren des Äthers durch Trocknen über Kalk entfernen. Dinitroproducte habe ich nicht erhalten, jedoch ist die Bildung von grösseren Mengen Oxalsäure nicht zu vermeiden.

Die Säure ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig. Sie krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Alkohol und Eisessig in grossen gelben Prismen. Sie schmilzt bei 225° und sublimirt in Nadeln unter theilweiser Zersetzung.

Analyse: I. 0·241 Grm. Substanz ergaben 0·418 Grm. Kohlensäure und 0·188 Grm. Wasser.

Analyse: II. Grm. Substanz gaben bei B = 741·8 Mm., t = 18° V = 28·6 CC. Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2(NO_2)COOH$	Gefunden	
		I	II
C.....	47·57	47·30	—
H.....	3·96	4·06	—
N.....	6·16	—	6·02

Mit Alkalien, alkalischen Erden und Metallen bildet die Säure gut krystallisirende Salze. Die Alkalisalze sind leicht, die Metallsalze schwer löslich in Wasser.

Das Kupfersalz $[C_6H_2(OCH_3)_2(NO_2)COO]_2Cu + 2^1/_2 H_2O$ entsteht beim Behandeln der Säure mit Kupferacetat; es ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt in feinen blassen Nadeln mit $2^1/_2$ Molekülen Wasser.

Analyse: 0·300 Grm. bei 140° getrocknetes Kupfersalz liefern beim Glühen unter Zusatz von Salpetersäure 0·046 Grm. Kupferoxyd.

0·160 Grm. Kupfersalz verlieren bei 140° 0·013 Grm. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Cu.....	12·26	12·23
H_2O	8·03	8·12

Das Bleisalz $[C_6H_2(OCH_3)_2(NO_2)COO]_2Pb$ krystallisirt aus einer mit Bleiacetat versetzten Lösung der Säure in gelben, sternförmig verwachsenen Prismen, welche ebenfalls in Wasser schwer löslich sind.

Analyse: 0·407 Grm. Bleisalz ergaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0·185 Grm. schwefelsaures Blei.

	Berechnet	Gefunden
Pb	31·34	31·04

Das Silbersalz $C_6H_2(OCH_3)_2(NO_2)COOAg$ bildet sich, wenn eine neutrale wässerige Lösung des Ammoniaksalzes der Nitrosäure mit Silbernitrat versetzt wird. Es krystallisirt in feinen büschelförmig vereinigten Nadeln, welche in kaltem Wasser wenig, in warmen leicht löslich sind.

Analyse: 0·355 Grm. Silbersalz gaben aus der Lösung durch Salzsäure gefällt 0·153 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	32·26	32·39

Amidodimethyl-α-Resorcylsäure $C_6H_2(OCH_3)_2(NH_2)COOH$.

Um zu der Amidodimethyl-α-Resorcylsäure zu gelangen, wurde das allgemein übliche Verfahren angewendet, die Nitrosäure mittelst Zinn- und Salzsäure zu reduciren und das Zinn mittelst Schwefelwasserstoff auszufällen. Geschieht letzteres nicht vollständig, so erhält man nach dem Eindampfen der filtrirten Lösung das Zinnchlorürdoppelsalz der Amidodimethyl-α-Resorcylsäure in Form von grossen, silberglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln. Durch weiteres, vollständiges Ausfällen des Zinns entsteht das Chlorhydrat der Amidosäure; man filtrirt die Lösung vom abgeschiedenen Schwefelzinn, dampft nicht ganz bis zur Trockne ein und fällt aus dieser concentrirten Lösung das Chlorhydrat vermittelst concentrirter Salzsäure.

Das Chlorhydrat der Amidodimethyl-α-Resorcylsäure ist in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich schwer, in warmen Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus beiden Lösungsmitteln in Nadeln.

Analyse: I. 0·223 Grm. Substanz ergaben 0·378 Grm. Kohlensäure und 0·107 Grm. Wasser.

Analyse: II. 0·288 Grm. Substanz gaben bei B = 743·5 Mm. und t = 19° V = 16 CC. Stickstoff.

Analyse: III. 0·241 Grm. Substanz lieferten 0·146 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)NH_2HCl$	Gefunden		
		I	II	III
C	46·27	46·21	—	—
H	5·14	5·32	—	—
N	5·99	—	6·04	—
Cl	15·15	—	—	15·20

Die freie Amidosäure lässt sich darstellen aus dem Chlorhydrat:

1. Durch Bildung des Kupfersalzes der Säure mittelst Kupferacetat. Das schwer lösliche Salz fällt aus und wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt; aus der filtrirten Lösung krystallisirt die in Wasser schwer lösliche Amidosäure nach kurzer Zeit aus.

2. Durch Übersättigen einer Lösung des Ammonsalzes der Säure mit Essigsäure und Ausschütteln der Lösung mit Äther, wobei die freie Amidosäure in den Letzteren übergeht.

Die Amidodimethyl-α-Resorcylsäure ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus Letzterem in sechsseitigen, säulenförmig übereinander verwachsenen Tafeln. Sie schmilzt bei 182° unter Zersetzung.

Analyse: I. 0·217 Grm. Substanz ergaben 0·434 Grm. Kohlensäure und 0·111 Grm. Wasser.

Analyse: II. 0·362 Grm. Substanz ergaben bei B = 742 Mm. t = 21·5° V = 23 CC. Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2(NH_2)COOH$	Gefunden	
		I	II
C	54·82	54·52	—
H	5·58	5·69	—
N	7·10	—	7·16

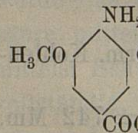
Das Kupfersalz der Amidosäure $[C_6H_2(OCH_3)_2(NH_2)COO]_2 Cu + 2H_2O$ krystallisirt in grünen Blättchen mit zwei Molekülen Wasser, ist schwer löslich in Wasser und verliert das Krystall-Wasser bei 102°.

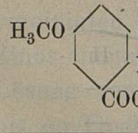
Analyse: 0·355 Grm. wasserfreies Kupfersalz lieferten beim Glühen unter Zusatz von Salpetersäure 0·060 Kupferoxyd. 0·179 Grm. Kupfersalz verlieren bei 102° 0·014 Grm. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Cu.....	13·8	13·3
H_2O.....	7·32	7·82

Das Silbersalz der Amidosäure entsteht, wenn das Ammoniaksalz der Säure mit Silbernitrat versetzt wird, als weisser Niederschlag, der sehr lichtempfindlich ist und sich sofort zersetzt.

Die Dimethyl-α-Resorcylsäure kann, da die Stellung ihrer Seitenketten eine symmetrische ist, nur zwei von einander verschiedene Monosubstitutionsproducte liefern, und zwar kann der eintretende Substituent zur Carboxylgruppe in der Ortho- oder in der Parastellung sich befinden. Einen Anhaltspunkt, welcher von den beiden möglichen Fällen bei der beschriebenen Nitro-, beziehungsweise Amidoverbindung vorliegt, liefert der misslungene Versuch, aus letzterer ein Dimethoxylchinolin darzustellen. Die Skraup'sche Reaction hat sich als von so allgemeiner Anwendbarkeit erwiesen, dass man wohl mit Recht annehmen kann, dass dort, wo die Bildung eines Chinolinderivates sich als unmöglich zeigt, der Grund hiefür in der Constitution der Verbindung selbst zu suchen sei. Eine Amidodimethylresorcylsäure von nachstehender Constitution kann aus diesem Grunde kein Chinolinderivat geben, da die zur Amidogruppe in der Orthostellung befindlichen Wasserstoffe substituirt sind.





Die zweite mögliche Amidosäure könnte unter gleichzeitiger Abspaltung von CO_2 ein Dimethoxylchinolin liefern. Vor Kurzem[1] hat Goldschmiedt gezeigt, dass eine solche CO_2

[1] Monatshefte f. Chem. 8. 8, 342.

Abspaltung bei der Glycerincondensation stattfinden kann, indem er aus der der Amidodimethyl-α-Resorcylsäure isomeren Amidoveratrumsäure direct zu einem Dimethoxylchinolin und nicht zu einer Dimethoxylchinolinbenzcarbonsäure gelangte. Es ist also wohl anzunehmen, dass auch in diesem Falle sich ein Chinolinderivat gebildet hätte, wenn dies vermöge der relativen Stellung der Seitenketten überhaupt möglich wäre, und daraus folgt, dass der beschriebenen Nitro-, respective Amidosäure jene der beiden möglichen Formeln zukommen dürfte, in welcher der Stickstoff in der Parastellung zum Carboxyl steht.

Trockene Destillation des Kalksalzes der Dimethyl-α-Resorcylsäure.

Vor einigen Jahren haben Goldschmiedt und Herzig[1] die trockene Destillation des anissauren Kalkes ausgeführt und die hiebei entstehenden Umsetzungsproducte untersucht. Als flüchtige bei der Destillation des anissauren Kalkes entstehende Verbindungen wurden Phenol, Anisol und Anissäuremethyläther, als nichtflüchtige, Salicylsäure und α-Oxyisophtalsäure aufgefunden. Die Hauptvorgänge bei der Entstehung dieser Körper sind, ausser der durch Abspaltung von CO_2 und CH_3 hervorgerufenen Bildung von Phenol und Anisol, die Bildung des Anissäuremethyläthers aus dem anissauren Kalk nach der Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4 \begin{matrix} OCH_3 \\ COO \end{matrix} \\ C_6H_4 \begin{matrix} COO \\ OCH_3 \end{matrix} \end{matrix}\right\} Ca = C_6H_4\begin{pmatrix} O \\ COO \end{pmatrix}Ca + C_6H_4\begin{pmatrix} OCH_3 \\ COOCH_3 \end{pmatrix}$$

die Umsetzung der Paraoxybenzoesäure in Salicylsäure und die Bildung von α-Oxyisophtalsäure durch Addition von Kohlensäure.

Es war von Interesse zu erfahren, ob bei der Destillation des Kalksalzes einer dimethoxylirten Benzoesäure, wie die Dimethyl-α-Resorcylsäure, sich entsprechende Vorgänge abspielen werden, wie bei der Destillation des Kalksalzes einer monomethoxylirten Benzoesäure, der Anissäure.

---

[1] Monatshefte f. Chem. 3. S. 126.

Da ich noch im Besitze einer genügenden Menge von Dimethyl-α-Resorcylsäure war, unternahm ich es, die Destillation auszuführen, in derselben Weise wie dies von Goldschmiedt und Herzig mit dem anissauren Kalk geschehen war, durch Erhitzen des trockenen Kalksalzes der Dimethyl-α-Resorcylsäure in einer Ter-Meer'schen Retorte über freiem Feuer, bis kein Destillationsproduct mehr überging.

Bei der Untersuchung der Destillationsproducte zeigte es sich, dass der Vorgang hierbei ein wesentlich anderer war, als derjenige bei der oben erwähnten Destillation des anissauren Kalkes.

Das Destillat wurde der fractionirten Destillation unterworfen, wobei die Hauptmasse als ein röthlich gefärbtes Öl zwischen 215—240° überging und ein über 290° siedender harziger Rückstand hinterblieb. Diese bei 215—240° siedende Hauptfraction wurde mit kohlensaurem Natron in wässeriger Lösung behandelt, ferner die ätherische Lösung des Öles mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, hierauf mit Chlorcalium getrocknet und analysirt. Die Analyse ergab die Formel des Dimethylresorcins.

Analyse: I 0·251 Grm. Substanz lieferten 0·631 Grm. Kohlensäure und 0·168 Grm. Wasser.

Analyse: II. 0·352 Grm. Substanz ergaben 0·8935 Grm. Kohlensäure und 0·247 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_6H_4(OCH_3)_2$	Gefunden	
		I	II
C.....	69·41	69·32	69·22
H	7·24	7·59	7·79

Durch Behandlung mit kohlensaurem Natron wurde eine Spur einer Säure abgetrennt, welche aber in Folge allzu geringer Menge nicht analysirt werden konnte. Dieselbe gibt mit Natron eine hellviolette Färbung. In Kalilauge geht ein Theil des Destillates über; es ist dies jedoch, wie Analyse II und seine Eigenschaften zeigen, nichts anderes als Dimethylresorcin, welches in Wasser nicht unerheblich löslich ist. Dieser Theil wurde nach der Trennung von der Kalilauge mit Wasserdämpfen destillirt und nach dem Trocknen mit Chlorcalium analysirt. Siehe Analyse II.

Der in der Ter-Meer'schen Retorte hinterbliebene Rückstand wurde mit Wasser übergossen und mit Schwefelsäure angesäuert, wobei eine lebhafte Kohlensäureentwicklung stattfand. Nachdem die saure Lösung filtrirt und mit Äther ausgeschüttelt war, erhielt ich aus der ätherischen Lösung eine Säure, welche in Wasser leicht löslich ist, mit Eisenchlorid eine violette Reaction gibt, ähnlich derjenigen der Salicylsäure. Behufs Reinigung wurde die Säure zu wiederholten Malen mit essigsaurem Blei in einzelnen Fractionen als gelber Niederschlag gefällt, das entstandene Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösungen der einzelnen Fractionen für sich im Kohlensäurestrom eingedampft. Es gelang mir jedoch nicht die Säure rein zu erhalten, da sie sich beim Umkrystallisiren sowohl in Wasser als in Essigäther und Alkohol fortwährend mehr und mehr verschmiert. Von einem Theile konnte der Schmelzpunkt der Säure als auf circa 222° stehend constatirt werden.

Die Eigenschaft der Säure, mit Eisenchlorid zu reagiren, weist darauf hin, dass in ihr eine Hydroxylgruppe zu einer Carboxylgruppe sich in der Orthostellung befindet, woraus mit Sicherheit hervorgeht, dass mindestens Ein Methoxyl bei der Reaction verseift worden ist. Da nun in der α-Resorcylsäure kein Hydroxyl dem Carboxyl benachbart ist, so ist ferner zu schliessen, dass entweder eine Umlagerung letzterer stattgefunden, oder Addition von Kohlensäure in der geforderten Stellung eingetreten ist. Beides sind Vorgänge, die bei der genannten Reaction durch zahlreiche Analogien gleich wahrscheinlich gemacht werden. Die Hauptmasse des Rückstandes der Destillation bestand aber nicht aus obiger Säure, sondern neben kohlensaurem Kalk aus einer in Wasser schwer, in Alkohol ziemlich und in kohlensaurem Natron oder Kali leicht löslichen stark fluorescirenden harzartigen Substanz, welche aus der alkalischen Lösung immer wieder durch Säuren in braunen Flocken ausgeschieden wurde. Barth und Weidel[1] haben vor längerer Zeit durch Einwirkung von Salzsäure auf Resorcin zwei dichroistische Harze erhalten, welche dieselben Eigenschaften zeigten und Böttinger[2] erwähnt einen

[1] Berl. Ber. X. S. 1464.
[2] Berl. Ber. IX. S. 182.

rothbraunen Körper, den er durch Behandlung von Kohlensäure und Natrium mit Resorcin erhalten und welcher in alkalischer Lösung grüne Fluorescenz zeigt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der erwähnte Rückstand ein analoges ätherartiges Resorcinderivat ist.

Bei der oben beschriebenen Destillation ist somit, abgesehen von dem Hauptvorgang, der Bildung des Dimethylresorcins, wohl eine stattgehabte Verseifung von Methoxylgruppen zu verzeichnen, jedoch weder die Bildung des dem Anissäuremethyläther entsprechenden Methyläthers der Dimethoxylbenzoesäure, noch des dem Phenol entsprechenden Resorcins.

Über Oxychinolinkohlensäureäthyläther.

Von **E. Lippmann.**

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1887.)

Behandelt man ein Gemenge von Phenol und Chlorameisensäureäther mit Natrium, so wird bekanntlich Salicylsäureester gebildet.[1] Da nun verschiedene Methoden zur Darstellung von Oxychinolincarbonsäure auf ihre Anwendbarkeit geprüft wurden, so konnte bei der Einwirkung von Chlorameisensäureäthyläther auf Orthooxychinolin bei Gegenwart von Natrium der entsprechende Oxychinolincarbonsäureester erhalten werden.

Wie nun verschiedene Versuche zeigten, entsteht bei der Einwirkung von Chlorameisensäureäther Siedepunkt 94—96° C. auf Oxychinolin bei An- oder Abwesenheit von Natrium immer Oxychinolinkohlensäureester

$$2C_9H_7NO + Cl—CO—C_2H_5O = C_9H_7NOHCl + \\ + C_9H_6N—O—CO—C_2H_5O$$

Eine Umlagerung in den entsprechenden Carbonsäureester findet nicht statt. 50 Grm. Oxychinolin wurden mit 38 Grm. reinen Chlorameisensäureäthylester in einem Kolben mit aufsteigenden Rückflusskühler am Wasserbade erhitzt. Sowie das Orthooxychinolin geschmolzen, tritt eine heftige, aber kurz anhaltende Reaction ein, die am Ölbade bei 110° C. beendigt wird. Der feste Consistenz angenommene Kolbeninhalt wird wiederholt mit Kolben H_2O ausgelaugt, wobei der grösste Theil des gebildeten Oxychinolinchlorhydrats sich löst, während der gebildete Äther, eine weisse krystallinische Masse, zurückbleibt, die aber hartnäckig Oxychinolin zurückhält. Man reibt das Gemenge mit verdünnter Kalilauge zusammen und saugt ab, bis das Filtrat mit

[1] Wilm Wischin Zeitschrift 1868.

Eisenchlorid nicht mehr grün wird. Der so erhaltene Äther wird schliesslich aus Weingeist umkrystallisirt und stellt dann blendend weisse bei 105° C. schmelzende Prismen vor, die im heissen Weingeist, Chloroform, Äther weit löslicher sind als im kalten. Mit Eisenvitriol wie Chloridlösung erhält man keine Färbung.

Man erhielt aus 50 Grm. Oxychinolin 25 Grm. vollkommen reinen Kohlensäureäther, während die oben angeführte Gleichung 37·5 Grm. verlangt, also 75% der theoretischen Ausbeute. Die Waschwässer gaben mit NH_3 gefällt 30 Grm. reines Oxychinolin.

0·1813 Grm. gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·4392 Grm. CO_2 und 0·086 Grm. H_2O.

0·2493 Grm. lieferten nach Dumas bei 21° C. und 746 Mm. Barometerstand 15·2 CC. feuchtes Stickgas.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_3$
C.....	66·06	66·35
H	5·27	5·07
N	6·78	6·45

Chloroplatinat. Versetzt man eine salzsaure Lösung des Äthers mit Platinchlorid, so erfolgt bald eine aus orangrothen Nädelchen bestehende Fällung, die wiederholt aus salzsäurehältigen Wasser umkrystallisirt wird.

0·2783 Grm. des zweimal umkrystallisirten im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes lieferten geglüht 0·0635 Grm. Platin.

0·2459 Grm. des ebenso behandelten Salzes gaben mit Kalk geglüht, mit Salpetersäure angesäuert etc. 0·2696 Grm. Chlorsilber

	Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_{11}NO_3HCl)_2+PtCl_4$
Pt	22·81	23·04
Cl	25·50	25·25

Dass der hier beschriebene Äther als Kohlensäure und nicht als Carbonsäureäther des Oxychinolins aufzufassen ist, wird durch sein Verhalten gegen Natronlauge, Salzsäure und Wasserstoff im Entstehungszustand gestützt.

Concentrirte Natronlauge zersetzt die Verbindung bei Siedehitze nach kurzer Zeit

$$\begin{array}{l} C_9H_6N-O \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; CO \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; C_2H_5O \end{array} + NaHO + H_2O = \begin{array}{l} CO \\ NaH \end{array}\!\!>O_2 + C_2H_5HO + C_9H_7NO$$

und wird Orthooxychinolin regenerirt.

Mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 140° C. erhitzt zerfällt die Substanz in Chloräthyl und Kohlensäure, die beim Öffnen des Rohres entweichen, während der Röhreninhalt aus dem Chlorhydrat des Oxychinolins besteht

$$C_9H_6N-O-CO-C_2H_5O + 2HCl = C_2H_5Cl + CO_2 + C_9H_7NOHCl.$$

Ein anderer Theil der Substanz wurde kurze Zeit mit Zinn und HCl gekocht, die Lösung mit H_2S entzinnt, das vom Schwefelzinn erhaltene Filtrat enthielt ausschliesslich wieder das Oxychinolinchlorhydrat.

Endlich wurde versucht, ob nicht durch Erhitzen über 200° C. im zugeschmolzenen Rohre eine Umlagerung in dem entsprechenden Carbonsäureäther bewerkstelligt werden könne? Auch diese Hoffnung erwies sich als illusorisch.

Über Pyrenolin.

Von stud. chem. **Rudolf Jahoda.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1887.)

Die Condensation der aromatischen Amine mit Glycerin und Schwefelsäure, nach der Angabe von Skraup, bildet ein bequemes Mittel zur Darstellung des Chinolins, seiner Substitutionsproducte und Homologen. Das Anilin liefert auf diese Art Chinolin, die substituirten Aniline, substituirte Chinoline; desgleichen Naphtylamine, die Naphtochinoline und Anthramin das Anthrachinolin.

Ich habe nun versucht, ob diese Condensation auch bei einem höheren Kohlenwasserstoff durchführbar ist. Ich ging zu diesem Zwecke von dem Pyren $C_{16}H_{10}$ aus.

Das Material stellte mir Herr Dr. Guido Goldschmiedt gütigst zur Verfügung, der es seinerzeit gelegentlich seiner ausführlichen Untersuchung über das Stuppfett aus Idria[1] in grösseren Quantitäten darstellte. Dasselbe war ein Mittelproduct der Verarbeitung und enthielt noch ziemlich grosse Mengen von Phenanthren, Idril und Chrysen. Die Trennung wurde durch fractionirtes Auskrystallisiren der Pikrinsäureverbindung aus Alkohol in der dort beschriebenen Weise vorgenommen.

Die ganze Menge wurde der Nitrirung mittelst verdünnter Salpetersäure nach Gräbe's[2] Vorschrift unterworfen. Hierbei konnte ein Schmelzen der Substanz unter Wasser, wie es Gräbe beschreibt, nicht wahrgenommen werden (obzwar genau dessen Vorschrift eingehalten wurde), was wie sich später herausstellte wohl darauf zurückzuführen ist, dass sich ungefähr zur Hälfte

---

[1] Monatshefte f. Chemie. Jänner 1881.

[2] Liebig Annalen. 158. S. 292.

Dinitropyren bildete. Dieser Umstand gab Veranlassung auch dieses Product einer weiteren Untersuchung zu unterziehen, deren Ergebnisse in einer folgenden Notiz beschrieben werden sollen.

Die Trennung der beiden Nitrokörper geschah durch Alkohol und Chloroform und ist nur sehr schwer vollständig durchzuführen, da nicht unerhebliche Quantitäten der Dinitroverbindung auch in Lösung gehen; sie ergab schliesslich gegen 30 Grm. Mononitropyren, das den Schmelzpunkt 146—149° zeigte und etwas mehr Dinitropyren, das erst über 160° sich zu bräunen anfing und über 240° noch nicht zum Schmelzen gebracht wurde.[1]

Das Mononitropyren wurde hierauf der Reduction mit Zinn und Salzsäure unterworfen, wobei bekanntlich kein Zinndoppelsalz entsteht; das entstandene salzsaure Amidopyren der Behandlung mit Glycerin und Schwefelsäure nach Skraup unterzogen.

Am zweckmässigsten erwiesen sich dabei folg ende Mengenverhältnisse: 10 Grm. Amidopyrenchlorhydrat, 4 Grm. Nitrobenzol, 40 Grm. Glycerin und 19 Grm. concentrirte Schwefelsäure. Das Gemenge wurde am Rückflusskühler erhitzt. Bei 160° tritt Verflüssigung der Masse ein, sowie eine nur eben bemerkbare Reaction. Die Masse wurde durch zwei Stunden in ruhigem Sieden erhalten, sodann mit Wasser verdünnt und durch einen Dampfstrom alles noch vorhandene Nitrobenzol entfernt.

Zur Abscheidung der Base wurde mit Äther überschichtet und doppeltkohlensaures Natron zugesetzt; hierauf ausgeschüttelt. Zur Zerlegung eignet sich das Natriumcarbonat aus dem Grunde besser als Kali, weil sich die ätherische Schichte sodann fast momentan von der wässerigen abtrennt, was bei Anwendung von Kali viele Stunden in Anspruch nimmt.

Der Verdunstungsrückstand ist sehr schön gelb gefärbt und zeigt deutlichen Geruch nach Chinolin. Um entstandene Mengen dieser Base zu entfernen, wurde aus Alkohol umkrystallisirt.

Aus der alkoholischen Lösung kann man direct mit Salzsäure das Chlorhydrat als gelbrothen Niederschlag ausfällen, der sich unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln bestehend erwies. Durch Zerlegen mit Ammoniak wurde die freie Base abgeschieden.

---

[1] Monatshefte f. Chemie. Juli 1881.

Die Ausbeute an reiner Base beträgt circa 60% der theoretisch berechneten Menge.

Ich habe diesen Körper, der zu dem Pyren in derselben Beziehung steht, wie das Chinolin zum Benzol, Pyrenolin genannt.

Ganz reines Pyrenolin ist sehr schön gelb gefärbt, hält sich an der Luft, sowie auch in directem Sonnenlicht unverändert. Aus concentrirter heisser alkoholischer Lösung scheidet es sich beim Erkalten in prachtvoll goldgelben glänzenden Krystallschuppen aus. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sich die Base in schönen stark glänzenden, sternförmig gruppirten Blättchen von nicht geradlieniger Begrenzung aus. Sehr schön wird sie auch erhalten beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser, was zweckmässig auch zur Reinigung benützt werden kann.

In verdünnter Lösung zeigt das Pyrenolin eine prachtvoll grüne Fluorescenz, die der blauen des Amidopyren an Intensität nicht nachsteht.

Das Pyrenolin ist in der Kälte in Alkoholäther, Benzol und Chloroform ziemlich schwer, in der Wärme leichter löslich. Es scheidet sich aus ätherischer Lösung in sehr feinen mikroskopischen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 152—153°

Die Base löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, beim Erhitzen wird die Lösung dunkler und zeigt eine äusserst starke, grüne Fluorescenz. Dazu genügen die geringsten Spuren.

Die Analyse spricht in unzweideutiger Weise für die Formel $C_{19}H_{11}N$.

I. 0·1795 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5886 Grm. Kohlensäure und 0·0731 Grm. Wasser;

II. 0·2986 Grm. Substanz gaben bei 745·68 Mm. Barometerstand, bei 23° C. 16 CC. Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{11}N$
	I	II	
C	89·58	—	90·12
H	4·52	—	4·35
N	—	5·92	5·54

Das Pyrenolin bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze, die Alle roth bis braunroth gefärbt sind; sie lösen sich meist in heissem Wasser.

Chlorhydrat: Die Base löst sich in überschüssiger Salzsäure mit tief dunkelrother Farbe und scheidet sich aus der Lösung in lebhaft gelbroth gefärbten mikroskopischen Nädelchen aus. Beim Kochen mit Wasser wird das Salz zerlegt.

Es löst sich in heissem Alkohol, wie auch in Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 270°.

0·2650 Grm. Substanz gaben 0·7627 Grm. Kohlensäure und 0·0999 Grm. Wasser daher in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{11}NHCl$
C.....	78·48	78·74
H	4·19	4·15

Platindoppelsalz: Wird aus der Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid als rother Niederschlag gefällt. In heissem Wasser ist das Platindoppelsalz nur sehr wenig löslich. Es schmilzt noch nicht bei 290°.

0·1468 Grm. Substanz im Vacuum getrocknet gaben 0·0310 Grm. Platin daher in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{19}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$
Pt.....	21·12	21·48

Sulfat: Das Pyrenolin wurde in verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst. Nach dem starken Einengen der Lösung schied sich das Sulfat in Form blassroth gefärbter mikroskopischer Nädelchen aus. Es löst sich leicht in Wasser, wenig aber in Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt um 246°. Das Salz ist sehr hygroskopisch; es wird selbst auf der Wage schwerer; es scheint nach dem Trocknen bei 120° noch ein halbes Molekül Krystallwasser zu behalten.

0·1629 Grm. Substanz gaben 0·3784 Grm. Kohlensäure und 0·0635 Grm. Wasser somit in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{11}NH_2SO_4+\frac{1}{2}H_2O$
C	63·34	63·33
H	4·33	3·88

Die Pikrinsäureverbindung entsteht bei der Vereinigung der äquivalenten Mengen der Bestandtheile in alkoholischer Lösung. Sie fällt in Gestalt feiner mikroskopischer Nädelchen aus, die der Pikrinsäureverbindung des Pyrens in der Farbe sehr ähnlich sind. In kochendem Alkohol ist sie leicht löslich und fällt beim Erkalten der Lösung aus.

Bei 240° tritt Dunkelfärbung, über 260° Zersetzung ein.

I. 0·1619 Grm. Substanz gaben 0·3672 Grm. Kohlensäure und 0·0494 Grm. Wasser.

II. 0 3605 Grm. Substanz bei 750·2 Mm. Barometerstand und einer Temperatur von 17·5° gaben 36 CC. Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{11}NC_6H_2(NO_2)_3OH$
	I	II	
C	61·85	—	62·24
H	3·39	—	2·90
N	—	11·39	11·62

Das Pikrat eignet sich vortrefflich zur Reindarstellung der Base. Es wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol mit Ammoniak zerlegt, wobei die Base nicht herausfällt, sondern erst nach dem Verdünnen des Alkohols mit Wasser sich in sehr reinem Zustande abscheidet.

Jodmethylat. Pyrenolin und Methyljodid wurden im molekularen Verhältnisse in ein Rohr eingeschlossen und dasselbe mehrere Stunden hindurch im Wasserbade erhitzt. Das Reactionsproduct war dunkelroth gefärbt.

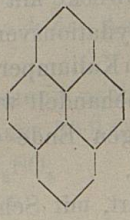
Es wurde mit Methylalkohol gekocht, wobei eine kleine Quantität unveränderten Pyrenolins ungelöst blieb. Die tiefrothe Lösung schied beim Erkalten das Jodmethylat aus; dasselbe wurde aus Methyljodid enthaltendem Methylalkohol umkrystallisirt.

Das Jodmethylat stellt tief dunkelrothe, mikroskopische Nadeln dar, die auch in Äthylalkohol löslich sind. Mit Wasser gekocht, tritt Zersetzung ein. Es schmilzt um 212°.

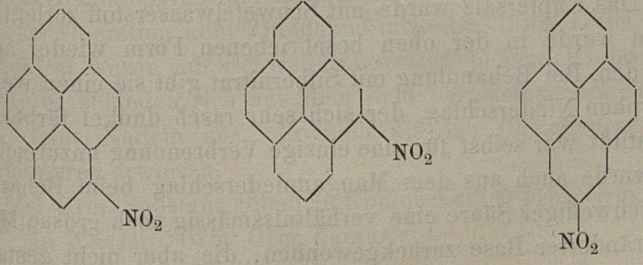
Zur Analyse wurde das Methylat bei 110° getrocknet. 0·2175 Grm. Substanz gaben 0·0797 Grm. Chlorsilber daher in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{11}NCH_3J$
J.....	32·43	32·16

Nach den schönen Untersuchungen von Bamberger und Philip[1] kommt dem Pyren unzweifelhaft die Constitution zu, die durch nachstehende graphische Formel ihren Ausdruck findet.

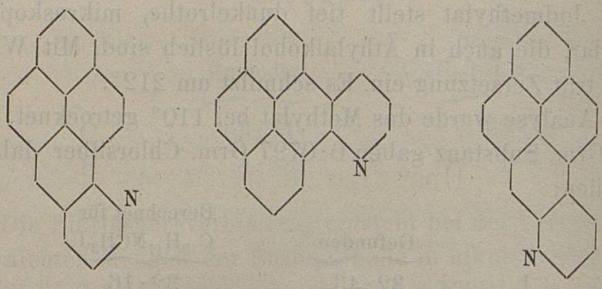


Ein Kohlenwasserstoff von dieser Structur kann nach den herrschenden Anschauungen drei isomere Mononitroverbindungen geben. Die relative Stellung der NO_2 Gruppe in diesen von der Theorie vorausgesehenen Fällen, ist durch nebenstehende Schemata gekennzeichnet.



Durch Condensation der drei sich von diesen Nitroverbindungen ableitenden Amidoverbindungen mit Glycerin und Schwefelsäure können nur drei Basen von chinolinartiger Structur entstehen, und zwar:

[1] Berichte d. deutsch. chem. Ges. XX. S. 367.



Eine Entscheidung, welche von den drei Formeln die wahrscheinlichste ist, konnte nur dann getroffen werden, wenn es gelänge durch zweckmässige Spaltung des Moleküls mittelst Oxydation die Stellung des Stickstoffatomes zu ergründen.

Es wurde zu diesem Zwecke mit dem ganzen Rest an Base, der 4 Grm. betrug ein Oxydationsversuch gemacht, indem mit 7 Grm. einer kalt gesättigten Kaliumpermanganatlösung successive bei Wasserbadtemperatur behandelt wurde. Entfärbung trat nur äusserst langsam ein, gegen Ende sogar erst nach mehrere Stunden langem Erwärmen.

Hierauf wurde abfiltrirt, mit Schwefelsäure neutralisirt und nach dem Einengen durch Alkohol vom schwefelsauren Kalium getrennt.

Die Lösung hinterliess nach dem Abdunsten einen gelb gefärbten Lack, der in Wasser gelöst, deutlich sauer reagirte und mit Kupferacetat eine schmutzig grüne Fällung gab.

Das Kupfersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die Säure wurde in der oben beschriebenen Form wieder ausgeschieden. Bei Behandlung mit Silbernitrat gibt sie einen weissen amorphen Niederschlag, der sich sehr rasch dunkel färbte. Die Quantität war selbst für eine einzige Verbrennung unzureichend. Es wurde auch aus dem Manganniederschlag beim Behandeln mit schwefliger Säure eine verhältnissmässig noch grosse Menge unveränderter Base zurückgewonnen, die aber nicht gestattete einen weiteren Versuch damit anzustellen.

Ich behalte mir jedoch vor, die Oxydationsversuche unter anderen Bedingungen wieder aufzunehmen, sobald es mir nur gelungen ist, neues Material zu sammeln.

Über Diamidopyren.

Von **Rudolph Jahoda.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1887.)

Gelegentlich der Nitrirung des Pyrens wurde, wie schon oben erwähnt, eine nicht unbeträchtliche Menge von Dinitropyren erhalten; dasselbe wurde nach den Angaben von Goldschmiedt [1] gereinigt.

Eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahls Methode erforderte für 0·4357 Grm. Substanz 30·8 CC. Schwefelsäure vom Titer 1 CC. = 0.004862 Grm. H_2SO_4

in 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet
N = 9·82	9·59

Es wurde hierauf mit Zinn und Salzsäure reducirt, bis die Farbe der Verbindung nur noch schwach gelblich erscheint.

Das Diamidopyren bildet wie auch die Monamidoverbindung bei dieser Operation kein Zinndoppelsalz. Das Filtrat von dem Chlorhydrat wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt und eingeengt; es schieden sich aus dem licht bernsteingelben Filtrat gelbe, feine Nadeln aus, die sich als das Chlorhydrat des Diamidopyren erwiesen.

0·1554 Grm. Substanz geben an Kohlensäure 0·4150 Grm. und an Wasser 0·0750 Grm. daraus

in 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet
C = 72·82	71·50
H = 5·36	5·21

[1] Monatshefte f. Chemie, Juli 1881.

Da somit die Löslichkeit des Chlorhydrates in Wasser erwiesen war, wurde die ganze Menge umzukrystallisiren versucht; es fand aber dabei sofort Dunkelfärbung und Abscheidung einer beträchtlichen Schmiere statt. An eine Reindarstellung auf diese Weise war nicht zu denken. Als bester Weg zur Gewinnung der Base eignet sich folgender:

Die Lösung wird mit Äther überschichtet und mit kohlensaurem Natron zerlegt. Nach dem Umschütteln geht die Base leicht, und bei genügender Menge Äther, vollständig in denselben über. Dieser wird abgegossen, reines Wasser zugesetzt und mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt. Nach dem Umschütteln wird die wässerige Schichte tief dunkelroth gefärbt und das Sulfat bleibt zum grössten Theile (noch in sehr unreinem Zustande), in derselben suspendirt. Wird nun neuerdings kohlensaures Natron zugesetzt, wobei ein grosser Überschuss vermieden werden soll, so geht die Base wieder in Äther über, und an der Berührungsfläche bleibt ziemlich viel einer schwarzen Schmiere zurück. Diese wird entfernt, neues Wasser und neue Schwefelsäure zugesetzt und wie oben beschrieben verfahren.

Diese Operation wird so lange fortgesetzt, bis sich keine Schmiere mehr ablagert; es reichte dazu dieselbe Quantität Äther aus, da ja der Verlust nur ein sehr geringer ist.

Auch bietet diese Methode eine bedeutende Ersparniss an Zeit, da das lästige Abdestilliren des Äthers entfällt; es lässt sich somit die Operation sehr oft innerhalb einer Stunde ausführen.

Das schwefelsaure Diamidopyren fällt aus Äther ganz weiss heraus, wird aber beim Trocknen grau. Der Schmelzpunkt konnte wegen der leichten Zersetzbarkeit aller dieser Diamidoverbindungen nicht bestimmt werden.

0·1401 Grm. Substanz im Vacuum getrocknet gaben 0.2993 Grm. Kohlensäure und 0·0608 Grm. Wasser

in 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8(NH_2)_2H_2SO_4$
C = 58·25	58·18
H = 4·82	4·24

Das Sulfat ist in Wasser wie auch in Alkohol ganz unlöslich.

Das Diamidopyren selbst konnte wohl aus der Lösung des Chlorhydrates abgeschieden werden, war im Momente des Ausfallens sehr schön gelb gefärbt, um aber alsbald sich zu verschmieren, wozu auch alle Salze grosse Neigung haben, wofern sie nicht in ganz reinem Zustande sich befinden.

In verdünnter alkoholischer oder ätherischer Lösung zeigt das Diamidopyren eine prachtvolle, blaue Fluorescenz in fast noch höherem Grade als das Monoproduct.

Über Lichenin.

Von **M. Hönig** und **St. Schubert.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. J. Habermann an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1887.)

Das in der Cetraria islandica und einigen anderen Flechten in beträchtlicher Menge vorkommende sogenannte Lichenin ist einer der am wenigsten bekannten Körper in der Gruppe der Kohlenhydrate. Der Grund hievon liegt wohl einerseits in der Schwierigkeit der Behandlung dieses Gegenstandes und der zum Studium wenig einladenden Form desselben, anderseits in der anscheinend minderen Bedeutung dieses Körpers der Wichtigkeit anderer Kohlenhydrate gegenüber.

Dem entsprechend finden wir denn sowohl in der Specialliteratur über Lichenin als auch in den einzelnen Handbüchern diesbezüglich so divergirende Angaben, dass man über die Natur und Individualität dieses Stoffes kaum ein klares Bild gewinnen kann.

Wir glaubten daher umsomehr dem Gegenstande Interesse abgewinnen zu können, als über denselben seit geraumer Zeit eingehendere Berichte überhaupt fehlen. Das im Nachstehenden über den Gegenstand Gesagte möge denn als Einleitung für weitere Mittheilungen angesehen werden, die wir in einer späteren Abhandlung zu machen gedenken.

Die in der Literatur über Lichenin bisher niedergelegten Ansichten gehen sowohl bezüglich der Individualität als auch betreffs der Stellung desselben und seiner Beziehungen zu den anderen Kohlenhydraten weit auseinander. Es galt anfangs als einheitlicher Stoff und wurde zuerst zu den Pflanzenschleimen, späterhin von Berzelius seiner Jodreaction wegen zu den Stärkearten gezählt und daher allgemein Flechtenstärkemehl oder Moosstärkemehl genannt, obwohl ihm gerade die charakteristische Eigenschaft des Amylums, in gesonderten, organisirten

Körnern aufzutreten, gänzlich abgeht. Vogel hielt dasselbe für einen celluloseartigen Stoff und erklärte es mit dem Amyloïd für identisch, da es, wie dieses, die Zellenwandungen der Flechten ausmacht, Maschke stellte es hinwiederum mit seiner löslichen Stärke in Parallele und glaubte es aus gewöhnlichem Stärkemehl durch den Einfluss der in der Cetraria vorkommenden freien Säure entstanden.

Dass unter dem als Lichenin bezeichneten Körper nicht ein einheitliches Kohlenhydrat zu verstehen sei, ist aus den Arbeiten von Payen und Mulder, späterhin Knopp und Schnedermann und Berg zu entnehmen.

Nach Payen enthält Cetraria islandica neben Lichenin auch Inulin und nicht organisirte Stärke, und in ähnlichem Sinne behauptet Mulder, man müsse im isländischen Moose das Moosstärkemehl und das gewöhnliche Stärkemehl, welches sich in kleiner Menge darin vorfindet, unterscheiden.

Die beiden letztgenannten Forscher sowie auch Berg, welcher die letzte Arbeit über diesen Gegenstand geliefert und in der Cetraria gleichfalls zwei isomere, aber verschiedene Körper annimmt, nämlich das gallertige Lichenin uud den jodbläuenden Stoff (Mulder's gewöhnliches Stärkemehl), kamen der Wahrheit am nächsten, während die diesbezüglichen Anschauungen von Knopp und Schnedermann auf Irrthum beruhen und hier kein weiteres Interesse beanspruchen.

Die Aufgabe, die wir uns in der vorliegenden Arbeit gestellt hatten, musste sich daher vor allem darauf beschränken, zunächst in Erfahrung zu bringen, welcher Natur das Lichenin, d. h. die in den heissen Auszügen der Cetraria islandica enthaltenen Stoffe seien und inwieweit die bisherigen Anschauungen gerechtfertigt erscheinen.

Eine grössere Partie (in der Regel 200 *g*) des trockenen und sortirten Mooses wurde vorerst mit einer 1—2 procentigen Auflösung von K_2CO_3 12 Stunden hindurch behandelt und nach dem Abgiessen des tief gefärbten Auszuges auf ein Sieb gebracht, unter einem Wasserstrahl gewaschen und in hohen Cylindergefässen durch längeres Liegen in Wasser, welches öfter gewechselt wurde, von den letzten Resten des Alkalis befreit. Das so präparirte Moos hatte stets eine frische grüne Färbung und

besass nichts von seinem früheren bitteren Geschmack. Nach dem Waschen wurde das Moos ungefähr mit der 20-fachen Menge destillirten Wassers zwei Stunden hindurch gekocht und der Absud noch in heissem Zustande durch dichte Leinwand colirt. Die Filtrate erscheinen, selbst nach dem intensivsten Reinigen und Waschen des Rohmaterials, stets trüb und gelbgefärbt und setzen nach dem Erkalten eine compacte grauweisse Gallerte in reichlicher Menge ab. Diese Gallertmassen, die nach dem Abfiltriren und Waschen mit kaltem Wasser eine deutliche Jodreaction geben, repräsentiren nun jenen Körper, der bisher in den meisten Fällen als Lichenin bezeichnet wurde. Dieselben schrumpfen beim Trocknen unter bedeutendem Wasserverluste zu hornartigen, grau bis schwarz gefärbten Massen ein, die schwer zerreiblich sind und sich in heissem Wasser viel schwerer als zuvor lösen. Aus den wässrigen Lösungen fällt Alkohol geblich gefärbte, sich zusammenballende Niederschläge, die in feuchtem Zustande ziemlich leicht löslich sind und mit Jod blau bis grün gefärbt werden. Die Lösungen sind stark opalisirend, werden aber klar auf einen geringen Zusatz von Kalilauge hin. Einige Polarisationsversuche, welche mit solchen Lösungen, von verschiedenen Darstellungen stammend, ausgeführt wurden, lieferten so variable Zahlen, dass die bereits von Anderen behauptete Ansicht von dem Vorhandensein zweier verschiedener Körper neue Bestätigung fand.

Um die Trennung dieser Substanzen zu bewerkstelligen, wurden mehrere Wege eingeschlagen, von denen schliesslich der folgende, als der beste und bequemste, stets zu günstigen Resultaten führte: Die aus den filtriten Extracten ursprünglich ausgeschiedenen Gallerten wurden nach dem Decantiren der darüber stehenden mehr oder weniger klaren Flüssigkeit in feuchtem Zustande in reichlichen Mengen heissen Wassers gelöst und auf einem Warmbadtrichter von den noch vorhandenen Verunreinigungen filtrirt. Letztere Operation geht zwar langsam, bei Beobachtung der hiebei nothwendigen Massregeln aber anstandslos von statten.

Es ist nicht empfehlenswerth, sich hiebei der Wasserluftpumpe zu bedienen, da die stets heiss gehaltenen Lösungen ein gänzliches Aufweichen und in Folge dessen ein bald eintretendes

Reissen des Filters veranlassen; man bedient sich am besten eines Faltenfilters, das nach einiger Zeit gewechselt werden muss.

Die so erhaltenen Filtrate setzen nach dem Erkalten den grössten Theil ihres gelösten Inhaltes in Form der bekannten gallertigen Niederschläge ab, die sich besonders dann leicht filtriren und waschen lassen, wenn sie durch Ausfrieren der Lösungen erhalten wurden.

Der bisher beschriebenen Operation mussten die Gallerten in der Regel dreimal unterzogen werden, bis schliesslich ein Product resultirte, das mit Jod weder in festem noch in gelöstem Zustande eine Reaction gab. Behufs weiterer Reinigung und Verarbeitung wurde es aus heiss bereiteten wässrigen Lösungen mittelst Alkohol gefällt und in feuchtem Zustande aufbewahrt.

Die äusseren Eigenschaften dieses Körpers, für den wir den Namen Lichenin beibehalten wollen, sind, bis auf die Jodreaction, die der ursprünglichen Gallerte:

Derselbe besitzt keinen Geschmack, ist in kaltem Wasser schwer löslich und liefert in heissem Wasser Solutionen, die stets trüb erscheinen und in diesem Zustande auch nicht polarisirt werden konnten. Lässt man solche Lösungen gefrieren, so erhält man beim langsamen Aufthauen den weitaus grössten Theil des gelöst gewesenen Körpers in fester Form wieder. Derselbe gleicht dann äusserlich und unter dem Mikroskop gefrorenem Stärkekleister.

Jod und Schwefelsäure bewirken keine Blaufärbung, wie etwa beim Amyloïd; concentrirte Schwefelsäure wirkt auf die trockene Substanz sehr schwer, auf die feuchte nur wenig lösend ein. Dagegen wird dieselbe ohne besondere Schwierigkeiten in concentrirter Salzsäure aufgenommen, und zwar wieder die feuchte Masse leichter als die trockene und hornartige.

Aus letzteren Lösungen, die stets gelb bis braun gefärbt sind, fällt überschüssiger Alkohol bisweilen schneeweisse Niederschläge, die den ursprünglichen und unverändert gebliebenen Körper repräsentiren, sofern die Einwirkung der rauchenden Salzsäure nicht von längerer Dauer war. Bleiben dagegen die durch Verreiben der Gallerte mit Salzsäure erhaltenen Lösungen längere Zeit sich selbst überlassen, so geht die ursprüngliche

Substanz in leichter lösliche Modificationen über, die mittelst Alkohol aus den salzsauren Lösungen gefällt werden können.

Diese Modificationen sind dextrinartige Umsetzungsproducte des Lichenins und identisch mit Dextrinen, die wir bei der Verzuckerung desselben mittelst verdünnter Schwefelsäure erhielten und die später besprochen werden sollen.

Die wässrigen Lösungen des Lichenins geben gleich dem Amylum mit Gerbsäure und Bleiessig einen reichlichen Niederschlag, werden aber durch Bleizucker, Kalk- und Barytwasser nicht gefällt.

Einwirkung verdünnter, kochender Säuren auf Lichenin.

Das die im isländischen Moose vorfindbaren Kohlenhydrate beim Kochen mit verdünnten Säuren einen gährungsfähigen Zucker liefern, berichtet bereits Kirchhoff. Von Stenberg wurde sogar der Versuch gemacht, die Cetraria, sowie einige andere licheninhaltigen Flechten zur Spiritusfabrication zu verwenden. Über die Natur des aus dem Lichenin hervorgehenden Zuckers existirten aber bis vor kurzem keine sicheren Angaben, so dass selbst so viel gelesene Handbücher wie Husemann und Ebermayer über diesen Gegenstand keine bestimmten Aufzeichnungen zu bringen vermochten. In Gmelin's Handbuch findet sich auf pag. 741 die einfache Thatsache registrirt, dass sich aus Lichenin Rechtstraubenzucker bilde; dasselbe sagen Knop und Schnedermann (J. pr. Chem. 40, auf pag. 397) aus. Nähere Daten sind aber nicht angegeben. Im vorigen Jahre berichtete R. W. Bauer [1] über die aus den in heissem Wasser löslichen Kohlenhydraten der Cetraria entstehende Zuckerart, für welche er ein Rotationsvermögen von $(\alpha)\,D = +\,46 \cdot 85°$ findet und damit die Zugehörigkeit der Flechten-Kohlenhydrate zu der Dextrose liefernden Gruppe nachweist. Bemerken wollen wir hiezu, dass Bauer nur schwierig den gebildeten Zucker in krystallisirtem Zustande zu erhalten vermochte.

Es war naheliegend, dass wir auf die bisher angestellten Versuche und Erfahrungen hin die von uns hergestellten reinen

[1] Journ. pr. Chem. N. F. 34, pag. 50.

Gallertmassen des Lichenins gleichfalls einem Hydratationsprocesse unterwarfen, um die Natur des hiebei entstehenden Zuckers definitiv festzustellen und sich in Folge dessen auch über die Stellung des vorliegenden Kohlenhydrates klar zu werden.

Die Verzuckerung wurde in der bei der Stärke üblichen Weise mittelst verdünnter 5-procentiger Schwefelsäure ausgeführt. Auf je 20 Grm. der festen Substanz kamen 1 Liter der verdünnten Säure. Die Kochdauer betrug 6 Stunden. Nach dem Absättigen mit $BaCO_3$ in der Hitze und Abfiltriren der entsäuerten Zuckerlösungen erhielten wir in allen Fällen äusserst klare, nur schwach gelb gefärbte Filtrate, die nach dem Eindampfen honigähnliche, sehr süsse syrupöse Massen darstellten. In der Regel erstarrte dieser Syrup nach dem Vermischen mit etwa 95% Alkohol bereits nach einigen Stunden zu einem festen Krystallbrei, der nach dem Abpressen fast rein weiss erschien. Beim Kochen mit 80—85% Alkohol wurde die Krystallmasse bis auf eine verschwindend kleine Menge eines sich flockig ausscheidenden Körpers gelöst, ohne dass beim Erkalten der so erhaltenen alkoholischen Solution eine weitere Ausscheidung von etwa vorhandenen Dextrinen erfolgte. Aus den Lösungen krystallisirt bald ein rein weisses Product.

Die von verschiedenen Darstellungen herrührenden, aus Alkohol mehrfach umkrystallisirten, rein weissen Präparate ergaben bei der Analyse folgende Werthe:

1. $L = 100 \quad c = 2 \cdot 24 \quad a = +3 \cdot 525$ (nach $1^1/_2$tagelangem Stehen)[1]

$$(\alpha)j = +54 \cdot 36°$$

2. $L = 100 \quad c = 1 \cdot 9477 \quad a = +3 \cdot 13$ (nach 20-stündigem Stehen)

$$(\alpha)j = +55 \cdot 52°$$

Die wässrigen Lösungen zeigen frisch bereitet deutliche Birotation. In beiden Fällen waren die krystallisirten Producte

[1] c = Grm. trockene Substanz in 100 CC. Wasser.

a = abgelesene Scalentheile für $(\alpha)j = \frac{10^4 . \alpha}{L . c}$, wobei

$\alpha = a . 0 \cdot 3455$ ist.

über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet worden.

3. Eine bei 100° im Vacuum getrocknete Probe zeigte in ihrer wässrigen Lösung für

$$L = 100 \qquad c = 3 \cdot 2107 \qquad a = + 4 \cdot 88$$
$$(\alpha) j = + 52 \cdot 51°$$

Die vorstehenden Werthe sprechen dafür, dass wir es im vorliegenden Falle mit Dextrose, und zwar in Nr. 1 und 2 mit einem Hydrat derselben, in Nr. 3 mit einem Anhydrid zu thun haben.

Desgleichen stimmt das Kupferreductionsvermögen des gewonnenen Licheninzuckers mit jenem des Traubenzuckers vollkommen überein:

50 CCtm. einer 1% Lösung zersetzten 101·1 CCtm. Fehling'scher Lösung mit 4 Volumen Wasser verdünnt.

Die besonders leichte und elegante Überführung des Lichenins in krystallisirten Traubenzucker verdient umso grössere Beachtung, als die Menge des in der oben erwähnten Flechtenart enthaltenen Kohlenhydrates eine sehr beträchtliche ist und des in manchen Gegenden leicht zu beschaffenden Rohmaterials wegen auch in der Industrie Verwerthung finden könnte.

Das Lichenin verzuckert sich ungleich leichter als Cellulose und kann diesbezüglich nur der Stärke an die Seite gestellt werden.

Bei dem Verzuckerungsprocesse des Lichenins bilden sich analog wie bei der Stärke und Cellulose nichthydratisirte Zwischenglieder, die als Lichenin-Dextrine aufzufassen wären, die jedoch ein von den bisher bekannten Dextrinen anderer Kohlenhydrate völlig abweichendes Verhalten aufweisen.

Die beim Hydratationsprocesse des Lichenins successive zur Bildung gelangenden dextrinartigen Zwischenproducte zeigen ein constantes Verhalten gegen das polarisirte Licht, ihr Rotationsvermögen ist nämlich gleich Null, dagegen steigt mit der Löslichkeit das Reductionsvermögen.

Die diesbezüglichen Versuche wurden in folgender Weise angestellt:

Dextrin 1. Eine Licheninlösung, die 20 Grm. fester Substanz auf 1 Liter 5-procentiger Schwefelsäure enthielt, wurde eine Stunde

in lebhaftem Kochen auf dem Rückflusskühler erhalten, hierauf mit einem kleinen Überschuss von $BaCO_3$ abgesättigt, filtrirt und eingedampft. Aus der concentrirten Lösung fällt Alkohol einen schneeweissen, pulverförmigen Niederschlag, der nach dem Trocknen ein Product darstellt, welches leicht zerreiblich und reinem Stärkemehl ähnlich ist. Der Körper ist geschmacklos, klebt an den Zähnen und ist nur in heissem Wasser löslich. Die Lösungen sind klar und nicht opalisirend.

Aus denselben fällt nach dem Erkalten ein grosser Theil des festen Körpers flockig, beim Ausfrieren jedoch in Form sehr kleiner, regelmässiger, kugeliger Gebilde heraus.

Dadurch unterscheidet sich dieser Körper von den schwer löslichen Cellulosedextrinen, die sich aus ihren Lösungen weder freiwillig noch beim Gefrieren absetzen. Dass das vorliegende Product der Gruppe der Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ angehöre, lehrte eine Elementaranalyse.

0·1894 bei 100° C. getrocknete Substanz gaben 0·3064 Grm. Kohlensäure und 0·1084 Grm. Wasser, das sind 44·12% Kohlenstoff und 6·38% Wasserstoff.

Die wässerigen Lösungen des Dextrins werden mit Tannin und Bleiessig, nicht durch Barytwasser und Bleizucker gefällt.

Das Rotationsvermögen, das in einer concentrirten Lösung bestimmt wurde, ist gleich Null.

Dagegen ist das Kupferreductionsvermögen ein ziemlich beträchtliches:

Für $S = 0·2559$, $R = 0·0843$ berechnet sich $R_1 = 0·3294$.[1]

Dextrin 2 wurde nach zweistündigem Kochen der Lichenin-lösung in derselben Weise erhalten.

Es ist etwas löslicher als das erstgenannte Dextrin und lässt sich nicht mehr so leicht ausfrieren.

Rotationsvermögen = Null.

$S = 0·0933$ $R = 0·0521$ $R_1 = 0·5584$.

Dextrin 3. Nach vierstündigem Kochen und Absättigen mit $BaCO_3$ aus der filtrirten, stark eingeengten Lösung durch einen

[1] S = Grm. wasserfreier Substanz, die zur Reduction gelangte.
R = Grm. Kupferoxyd, die bei der Reductiou geliefert wurden.
R_1 = Grm. Kupferoxyd, auf 1 Grm. wasserfreier Substanz bezogen.

grossen Überschuss von Alkohol gefällt. Der Niederschlag war stark hygroskopisch.

Rotationsvermögen = Null.

$S = 0 \cdot 4614$ $R = 0 \cdot 2780$ $R_1 = 0 \cdot 6025$.

Die Lösungen der beiden letzten Dextrine werden durch Tannin und Bleiessig nicht mehr gefällt. Aus dem Verhalten der Dextrinlösungen im polarisirten Lichte ist zu schliessen, dass auch dem unveränderten Lichenin kein Rotationsvermögen zukommt.

Es wurde bereits im Eingange erwähnt, dass die aus den heissen Auszügen der Flechte zur Ausscheidung gelangten Gallerten des Lichenins mit Jod eine deutliche Blaufärbung geben. Viel intensiver tritt diese Reaction in den von den Gallerten ablaufenden Filtraten ein. In diesen Antheilen musste denn auch das zweite Kohlenhydrat, welches die Blaufärbung mit Jod hervorruft, gesucht werden.

Die stark verdünnten Filtrate wurden zu diesem Behufe eingedampft. Hiebei scheiden sich an der Oberfläche Gallerthäute von noch gelöst gebliebenem Lichenin ab, die mit dem zweiten Körper imprägnirt stets deutliche Jodreactionen zeigen.

Nach dem Erkalten und längeren Stehenlassen der eingeengten Lösungen scheiden sich noch bedeutende Mengen von Lichenin ab.

Um letztere möglichst vollständig zu entfernen, empfiehlt es sich, die stark concentrirten Lösungen gefrieren zu lassen. Dabei wird allerdings durch das sich ausscheidende Lichenin etwas von dem zweiten Kohlenhydrate mitgerissen, aber dieser Weg ist noch immer vortheilhafter als etwa fractionirtes Fällen mittelst Alkohol, das nur schwer zum Ziele führt.

In dem Masse als die Lösungen freier an Lichenin werden, steigt das Rotationsvermögen derselben.

Es gelingt aber nicht, die Licheningallerte durch Ausfrieren vollständig zu entfernen, stets bleiben in der Flüssigkeit grosse Mengen der letzteren Substanz zurück, die durch das wiederholte Eindampfen löslich geworden, die Eigenschaft sich gallertig auszuscheiden verloren hat, und drücken das Rotationsvermögen oft bedeutend herab. Die zuletzt resultirenden, von der ausgefrorenen

Licheningallerte abfiltrirten Flüssigkeiten sind durch färbende Substanzen etc. stets stark verunreinigt und müssen daher durch ein- oder zweimaliges Umfällen mittels starken Alkohols gereinigt werden. Die gelb gefärbten, flockigen Niederschläge lösen sich in feuchtem Zustande leicht in kaltem Wasser zu meist trüben Flüssigkeiten und werden nach dem Trocknen zu hornartigen, schwer löslichen Massen. Sie bestehen zum grössten Theile aus dem sich mit Jod blau färbenden Kohlenhydrate und aus geringen Antheilen von Lichenin.

Dass letztere Substanz noch immer vorhanden ist, ergibt sich direct aus weiteren Versuchen, die sämmtlich mit dem Alkoholniederschlage ausgeführt wurden:

1. Ein Theil dieses Niederschlages wurde in wässriger Lösung zur Polarisation benützt.

Die feste Substanz der hiebei verwendeten Lösungen wurde durch Eindampfen und Trocknen des Rückstandes bei 100° C. bestimmt. Da sich die Rückstände stets als aschenhältig erwiesen, so wurden sie nach dem Trocknen verkohlt und die zurückgebliebene Asche in Abzug gebracht.

Wir fanden für

$$L = 100 \qquad c = 0{\cdot}4570 \qquad a = +1{\cdot}36$$
$$(\alpha)j = +102{\cdot}82°$$

2. Ein zweiter und grösserer Antheil des Alkoholniederschlages wurde in wässriger Lösung mit frisch bereitetem Malzaufguss fünf Stunden hindurch bei 60° C. behandelt. Die Jodreaction, die mit der ursprünglichen Lösung ausgeführt deutlich blau ist, ändert sich rasch, indem sie bereits nach 3—4 Minuten einer Grünfärbung Platz macht, um nach weiteren drei Minuten gänzlich zu verschwinden.

Diastase wirkt demnach auf das mit Jod sich blaufärbende Kohlenhydrat ähnlich wie auf Stärke ein. Nach fünfstündigem Behandeln der mit Malzinfus versetzten Lösungen wurden letztere aufgekocht, filtrirt und die trüb durchlaufende Flüssigkeit mit dem anderthalbfachen Volumen 95% Alkohols versetzt. Es entstand ein ziemlich bedeutender Niederschlag, der auf Zusatz weiterer Mengen von Alkohol sich nicht gemehrt hat.

Um sicher zu sein, dass mit dem Alkohol nicht etwa noch vorhandene Dextrine des zugesetzten Malzaufgusses mitgefällt

wurden, wurde mit demselben ein Parallelversuch unter Einhaltung derselben Bedingungen (als Dauer der Einwirkung, Concentration, Temperatur etc.) ausgeführt. Man konnte sich überzeugen, dass nach beendigter Operation ein dreifaches Volumen zugesetzten Alkohols keine Trübung verursachte. Es musste daher der in der ersten Lösung erzeugte Niederschlag einem Körper angehören, der von Diastase intact geblieben ist.

Dieser Niederschlag löste sich nicht vollkommen in kaltem Wasser. Der gallertige, ungelöste Rückstand bestand aus Lichenin, das in Lösung Gegangene ergab im polarisirten Lichte für

$$L = 100 \qquad c = 0{\cdot}5166 \qquad a = + 2{\cdot}25$$
$$(\alpha)j = + 150{\cdot}47°$$

Der gefundene Rotationswerth deutet auf eine in der Lösung befindliche hoch polarisirende Substanz hin, die als ein durch Diastase erzeugtes dextrinartiges Derivat des sich mit Jod blau färbenden Kohlenhydrates anzusehen ist.

3. Der Alkoholniederschlag wurde nochmals in Wasser gelöst und einer fractionirten Fällung mittelst Alkohol unterworfen.

Es gelingt nicht, die blau sich färbende Substanz von den letzten Resten des Lichenins zu trennen, da bei noch so vorsichtigem Zusatz von Alkohol der entstehende Niederschlag neben dem Lichenin auch den grössten Theil des gesuchten Körpers enthält. Die Filtrate besitzen dann nur mehr wenig feste Substanz gelöst, die auf weiteren Zusatz von Alkohol flockig niederfällt. Dieselbe gleicht nach längerem Liegen über Schwefelsäure trockenem Stärkekleister und löst sich in alkoholfeuchtem Zustande leicht zu klaren, gelb gefärbten Solutionen, die sich mit Jod rothviolett bis roth färben, also die Reaction der Erythrodextrine zeigen.

Es ist unzweifelhaft, dass wir es im vorliegenden Falle mit Umwandlungsproducten des mit Jod sich blau färbenden Kohlenhydrates zu thun haben.

Für $L = 100 \qquad c = 0{\cdot}8336 \qquad a = + 3{\cdot}98$
$$(\alpha)j = + 164{\cdot}95°.$$

Der gefundene Rotationswerth stimmt mit dem des Amylodextrins und der Erythrodextrine gut überein, was zu dem Schlusse

berechtigt, dass der noch unveränderten und mit Jod sich blau färbenden Substanz ein höheres Polarisationsvermögen zukommt, also ähnlich dem der gewöhnlichen Stärke oder des Amylums.

Nach dem Verhalten des mit Jod blau sich färbenden Kohlenhydrates gegenüber Diastase, Jod und der Ebene des polarisirten Lichtes sind wir schon jetzt berechtigt, dasselbe als einen amylumartigen Körper zu bezeichnen, der ungeformt und in löslicher Modification in der isländischen Flechte vorfindbar ist.

4. Der ursprüngliche Alkoholniederschlag wurde durch Verreiben mit concentrirter rauchender Salzsäure zur Lösung gebracht, letztere nach dem Verdünnen mit dem dreifachen Volumen Wasser abfiltrirt und, da fractionirtes Fällen Schwierigkeiten bereitete, mittelst Alkohol gänzlich ausgefällt.

Der erzeugte Niederschlag wurde nun, nachdem die Säure durch anhaltendes Waschen mit absolutem Alkohol entfernt worden war, noch auf dem Filter mit Wasser behandelt und das ablaufende Filtrat in zwei gleichen Portionen aufgefangen und in beiden Fällen auf sein Verhalten gegen Jod und im polarisirten Lichte untersucht.

Die erste Solution gab mit Jod eine tief burgunderrothe Färbung.

$$L = 100 \qquad c = 5 \cdot 0024 \qquad a = + 23 \cdot 52$$
$$(\alpha) j = + 162 \cdot 44°$$

Die zweite Lösung gab mit Jod eine hellrothe Färbung.

$$L = 100 \qquad c = 1 \cdot 8038 \qquad a = + 7 \cdot 605$$
$$(\alpha) j = 145 \cdot 66°$$

Der auf dem Filter noch gebliebene Rückstand wurde, da kaltes Wasser nur mehr geringe Antheile desselben zu lösen vermochten, in heissem Wasser gelöst, und, da die Lösung nach dem Erkalten trüb blieb, durch Kalilösung klar gemacht und polarisirt.

Jod bewirkte in der noch alkalifreien Lösung eine schwache Rothfärbung.

$$L = 100 \qquad c = 1 \cdot 809 \qquad a = + 1 \cdot 58$$
$$(\alpha) j = + 30 \cdot 17°$$

Aus diesen Daten ist abermals zu ersehen, dass die im Niederschlage enthaltenen Körper in der That von zweierlei Art sind. Zuerst gingen fast ausschliesslich nur Dextrine, welche durch Einwirkung der Salzsäure aus dem jodbläuenden Stoff entstanden, in Lösung über, bei weiterer Behandlung mit Wasser wurden von letzterem neben roth sich färbenden Dextrinen auch geringe Antheile des durch die Salzsäure löslicher gewordenen Lichenins aufgenommen, bis schliesslich fast nur das Lichenin mit einem geringen Reste der Dextrine am Filter blieb.

Es lehrt daher auch dieser letzte Versuch, dass die ursprünglichen und wie oben beschrieben wurde, erhaltenen Alkoholniederschläge, welche in ihrer Hauptmenge aus dem zweiten, mit Jod sich bläuendem Stoff bestehen, neben diesem stets noch geringe, schwer trennbare Antheile von Lichenin enthalten. Es geht dies besonders deutlich hervor, wenn man sich die Ergebnisse des ersten Versuches, wo das Rotationsvermögen durch das nicht rotirende Lichenin stark herabgedrückt erscheint, mit demjenigen der späteren Versuche vor Augen hält, in denen es wenigstens gelang, die auf verschiedene Art erzeugten, hoch rotirenden Dextrine des gesuchten Körpers zu isoliren.

Obzwar es uns auf diese Weise nicht gelang, diesen Körper selbst in unverändertem und reinem Zustande zu erhalten, so ist man auf Grund der gefundenen Thatsachen dennoch berechtigt, denselben als eine leichter lösliche, desorganisirte Modification der gewöhnlichen Stärke anzusehen.

Es dürfte daher empfehlenswerth sein, das zweite in der isländischen Flechte vorkommende und mit Jod sich blau färbende Kohlenhydrat mit dem Namen Flechtenstärke, der früher zur Bezeichnung für die Gesammtmasse der aus der Flechte ausziehbaren Kohlenhydrate gedient hatte, zu benennen.

Die Flechten- oder Licheninstärke ist, wie wir uns mehrfach überzeugen konnten, in sehr geringen Mengen in der Cetraria enthalten und zeigt in ihren wässrigen Lösungen durchwegs die Eigenschaften gekochter Stärkesolutionen.

Gelöste Licheninstärke wird durch Tanninlösungen, Bleiessig und Barytwasser gefällt.

Rückblick.

Die aus der Cetraria erhaltenen heissen wässrigen Auszüge enthalten zwei Kohlenhydrate.

Das in der Hauptmenge vorhandene, für welches wir die Bezeichnung Lichenin beibehalten, ist eine im kalten Wasser schwer lösliche Gallerte, die durch Jod nicht gebläut wird, kein Rotationsvermögen besitzt und in heissem Wasser zu opalisirenden Flüssigkeiten gelöst wird.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren liefert das Lichenin neben nicht rotierenden Dextrinen leicht krystallisirbaren Traubenzucker.

Das zweite Kohlenhydrat, für welches die Bezeichnung Lichenin- oder Flechtenstärke am passendsten erscheint, besitzt nur die Eigenschaften und das Verhalten einer löslichen Modification der gewöhnlichen Stärke.

Über das Cubebin.

Von **Dr. C. Pomeranz.**

I. Abhandlung.

(Aus dem chem. Laboratorium des Prof. Dr. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1887.)

Das Cubebin, ein indifferenter, in den Früchten von Piper Cubeba Fam: Piperaceae vorkommender Körper, wurde von Cassola[1] und Monheim[2] fast gleichzeitig entdeckt. Ludwig, Schmidt, Soubeiran und Capitaine[3], welche sich später mit der Untersuchung des Cubebins beschäftigten, berechneten für dasselbe aus ihren Analysen mehrere von einander abweichende Formeln. Schmidt $C_{33}H_{34}O_{10}$, Ludwig $C_{30}H_{30}O_8$, Capitaine und Soubeiran $C_{10}H_{10}O_3$. Erst Weidel entschied in dieser strittigen Frage, indem er ein $C_{10}H_9(NO_2)O_3$-Mononitrocubebin darstellte, zu Gunsten der von Capitaine und Soubeiran aufgestellten Formel. Auch hatten letztere Forscher zuerst krystallisirtes Cubebin in Händen.

Weidel erhielt ferner beim Verschmelzen des Cubebins mit Kali, neben Kohlensäure und Essigsäure, Protocatechusäure, letztere in reichlicher Menge, 50—70%.

Da die Constitution des Cubebins bisher noch nicht aufgeklärt war, habe ich mir das Studium derselben zur Aufgabe gemacht, und will nun im Nachstehenden die Versuche, die ich zu diesem Zwecke augestellt habe, in Kürze mittheilen.

Das von mir verwendete Untersuchungsmaterial stammte aus der Fabrik von Merck in Darmstadt. In seinen physikalischen

---

[1] Journ. chim. méd. X. 685.

[2] Repert. Pharm. XLIV.

[3] Journal Pharm. (2) XXV. 355.

[4] Wiener Akadem. 74. (2)

Eigenschaften stimmte dasselbe mit den diesbezüglichen Angaben der vorerwähnten Autoren vollkommen überein. Für die Analyse wurde dasselbe einmal aus Alkohol umkrystallisirt und bei 100° C. getrocknet.

Die Analyse ergab:

0·2575 Grm. Substanz lieferten 0·6340 Grm. Kohlensäure und 0·1305 Wasser

in 100 Theilen

	gefunden	berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$
C	67·12	67·4
H	5·63	5·61

Einwirkung von Cl H und J H auf das Cubebin.

Vergleicht man die empirische Formel des Cubebins $C_{10}H_{10}O_3$ mit der des Eugenols $C_{10}H_{12}O_2$ und der Ferulasäure $C_{10}H_{10}O_4$ und zieht ferner die Thatsache in Rechnung, dass das Cubebin wie auch die beiden letzteren, beim Verschmelzen mit Kali, neben Kohlensäure und Essigsäure, Protocatechusäure liefert, so wäre man geneigt, wie schon Weidel hervorhebt, einen nahen Zusammenhang zwischen diesen drei Körpern anzunehmen.

Um mir über diesen Punkt Klarheit zu verschaffen, versuchte ich durch Erhitzen des Cubebins mit JH, respective ClH, in demselben leicht abspaltbare Alkylgruppen nachzuweisen; erhielt aber immer nur negative Resultate. Dagegen hatte sich das Cubebin bei diesen Versuchen stets in eine kohlige Masse verwandelt.

Oxydation des Cubebins mit Kaliumpermanganat.

Kaliumpermanganat wirkt auf in Wasser suspendirtes Cubebin in der Kälte nicht ein, erwärmt man hingegen die Flüssigkeit, so tritt alsbald die Ausscheidung von Braunstein ein. Nach zahlreichen Versuchen fand ich folgendes Oxydations-Verfahren als das günstigste:

20 Grm. Cubebin werden in einem Liter 2% Kalilauge suspendirt, die Flüssigkeit nahe bis zum Siedepunkte erhitzt und unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstabe eine Auflösung von 60 Grm. Kaliumpermanganat in 2 Liter Wasser tropfenweise hinzugefügt. Die Oxydation ist nach etwa 4 Stunden beendigt. Die über dem sich leicht absetzenden Braunstein befindliche hellgelbe Flüssigkeit wird decantirt und filtrirt, der Niederschlag auf ein Colatorium gebracht, mehrmals mit warmem Wasser ausgewaschen und das Waschwasser mit dem Filtrat vereinigt. Das Ganze wird nun bis auf ein Fünfzehntel seines Volumens eingedampft und schliesslich mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt. Hiebei entweicht stürmisch CO_2, die Flüssigkeit trübt sich milchig und nach einiger Zeit scheiden sich gelblich gefärbte, harzige Flocken aus, die nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf einen Filter gesammelt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden.

Im Filtrate lassen sich reichliche Mengen von Oxalsäure nachweisen.

Das getrocknete Harz wird mit Chloroform behandelt, der in Chloroform unlösliche krystallinische Rückstand mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und, da der Körper unzersetzt flüchtig ist, der Sublimation unterworfen.

Die so erhaltene Verbindung stellt kleine, harte, glänzende Krystalle dar, die in Chloroform und kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser, kaltem Alkohol und Äther nur schwer, dagegen leicht in heissem Alkohol, Ammoniak, ätzenden und kohlensauren Alkalien löslich sind.

Sie schmilzt bei 228° und lässt sich, wie schon erwähnt, unzersetzt verflüchtigen.

Die Analyse ergab:

0·2785 Grm. Substanz lieferten 0·5845 Grm. Kohlensäure und 0·0950 Grm. Wasser

in 100 Theilen

	gefunden		berechnet für $C_8H_6O_4$
C	57·48	C	57·83
H	3·78	H	3.61

Aus den eben angeführten Eigenschaften der von mir durch Oxydation des Cubebins erhaltenen Säure geht nun hervor, dass dieselbe mit der von Fittig und Remsen zuerst dargestellten Piperonylsäure identisch ist. Einen weiteren Beweis für die Identität beider Säuren lieferte die Zerlegung der von mir dargestellten Piperonylsäure, durch Erhitzen derselben mit verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 170°, in Kohlenstoff und Protocatechusäure, welche letztere an ihrer charakteristischen Eisenreaction und ihrem Schmelzpunkt leicht erkannt wurde.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf das Cubebin.

Versucht man das Cubebin nach der Liebermann'schen Methode zu acetyliren, so erhält man statt des erwarteten Acetylderivats einen Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_5$ gleich

$$2\ C_{10}H_{10}O_3—H_2O.$$

Obwohl auch der Zimmtalkohol, wenn man ihn mit Essigsäureanhydrid erhitzt, ein analoges Verhalten zeigt, indem er statt des Esters den Aether $C_{18}H_{18}O$ liefert, so verzichte ich einstweilen dennoch auf die Discussion der von mir auf ähnliche Weise aus dem Cubebin dargestellten Verbindung $C_{20}H_{18}O_5$.

Man erhält diesen Körper in befriedigender Ausbeute auf folgende Weise:

10 Grm. Cubebin werden mit der gleichen Gewichtsmenge wasserfreien Natriumacetats und 20 Grm. Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre durch 4 Stunden auf 140° C erhitzt und der Rohrinhalt hierauf in ein Berechglas mit Wasser geschüttet. Nach 24 Stunden wird das harzartige Reactionsproduct von der darüberstehenden sauren Flüssigkeit getrennt, mit Wasser abgespült und in möglichst wenig siedenden Alkohols gelöst. Die Lösung wird dann bis auf 40° C. abgekühlt und von der sich zuerst ausscheidenden schmierigen und dunkel gefärbten Masse rasch abfiltrirt. Im Filtrate sammeln sich nach einiger Zeit am Boden des Gefässes kleine, zu Drusen vereinigte Krystalle an.

Anmerkung. Der Braunstein-Niederschlag enthält gewöhnlich bis zu 20% unverändertes Cubebin, welches durch Ausziehen des Niederschlages mit heissem Alkohol leicht zurückgewonnen werden kann.

Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die vollkommen reine Verbindung.

Die Substanz schmilzt bei 78° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2585 Grm. Substanz gaben 0·6693 Kohlensäure und 0·1320 Wasser

in 100 Theilen

	gefunden		berechnet für $C_{20}H_{18}O_5$
C	70·59	C	71·0
H	5·64	H	5·32

Aus den bisherigen Ergebnissen meiner Arbeit geht nun, wenn man das Cubebinmolecül mit $C_{10}H_{10}O_3$ annimmt, mit Bestimmtheit hervor:

1. Dass das Cubebin ein Derivat des Methylenäthers vom Brenzcatechin ist.

2. Dass dasselbe eine Seitenkette von der Zusammensetzung C_3H_5O enthält, welche bei der Oxydation Carboxyl liefert.

3. Dass sich diese Seitenkette zu den 2 Sauerstoffatomen des Methylenbrenzcatechinrestes in derselben Stellung befindet wie die Carboxylgruppe der Protocatechusäure zu den 2 Hydroxylgruppen derselben.

Schliesslich erachte ich es als eine angenehme Pflicht, dem Allgemeinen österreichischen Apothekerverein, für das mir in munificentester Weise gespendete Untersuchungsmaterial, an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Zur Kenntniss der Dinitrobenzidine.

Von Dr. Ernst v. **Bandrowski.**

(Vorgelegt in der Sitzung vom 14. Juli 1887.)

In meiner Mittheilung[1] „über die Einwirkung zwei basischer organischer Säuren auf Hydrazobenzol" habe ich zuletzt erwähnt, dass das Dinitrodiphtalylparabenzidin beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in seine Componenten, das ist Phtalsäure und Dinitrobenzidin gespalten wird. Diesen Process habe ich nun näher untersucht und dabei meine Vermuthung thatsächlich bestätigt gefunden.

Je 5 Grm. des Dinitrodiphtalylparabenzidins wurden mit etwa 30 bis 50 Grm. Schwefelsäure in einem Kölbchen bis 130° durch etwa 20 Minuten erwärmt. Längeres Erwärmen oder höhere Temperatur erwiesen sich als unzweckmässig, ja sogar auf die Ausbeute des Dinitrobenzidins ungünstig einwirkend. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt ins Wasser gegossen. Es schied schied sich ein dunkelroth gefärbter krystallinischer Niederschlag *(A)* ab, der abfiltrirt und mit verdünntem Ammoniak gewaschen wurde. Aus dem Filtrate wird durch im Überschusse angewandtes Ammoniak ein gelbrother Niederschlag *(B)*, aus seiner jetzt alkalischen Mutterlauge nach dem Einengen und Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure ein hellgelber *(C)* gefällt.

Niederschlag *A* wurde aus Weingeist umkrystallisirt. Aus verdünnten Lösungen schieden sich prachtvoll federartig angesetzte halbkugelförmige Krystallaggregate, die aus fadenförmigen ziemlich langen Krystallen bestanden. Sie waren hochroth mit einem Stich ins Gelbe gefärbt, schmolzen constant bei 218 bis 221° und fingen Feuer unter schwacher Verpuffung beim Erhitzen im offenen Reagensrohr. Im warmen Weingeist waren

[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. XVII, S. 1181.

dieselben ziemlich leicht löslich, schieden sich jedoch beim Erkalten in den oberwähnten, beinahe charakteristischen halbkugelförmigen Krystallaggregaten ab. Die Analyse ergab:

I. 0·1738 Grm. Substanz gaben 0·3356 Grm CO_2 und 0·0624 Grm. H_2O.

II. 0·2034 Grm. Substanz gaben 0·3934 Grm. CO_2 und 0·0754 Grm. H_2O.

III. 0·1675 Grm. Substanz gaben 30 CC. Stickstoff bei $B = 736·8$ $t = 22$.

IV. 0·1635 Grm. Substanz gaben 29·5 CC. Stickstoff bei $B = 738$ $t = 17·5$.

Erhalten		Formel des Dinitrobenzidins $C_{12}H_{10}N_2(NO_2)_2$ verlangt
I	II	
C = 52·66	52·74	C = 52·55
H = 3·98	4·11	H = 3·64
N = 19·49	20·20	N = 20·43

Niederschlag *A* bestand somit aus Dinitrobenzidin. Dasselbe löst sich in concentrirten Säuren, wird jedoch durch Wasser wieder gefällt. Mit Essigsäureanhydrid wird es leicht in das entsprechende Acetderivat umgewandelt. Dasselbe stellt einen gelben gut krystallinischen Körper vor, schmilzt bei über 300° und wird durch Ätzkali in das ursprüngliche Dinitrobenzidin vom Schmelzpunkte 218 bis 221° übergeführt.

Niederschlag *B* wurde durch wiederholtes Lösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniak (diese Operation wurde solange wiederholt, bis das durch Ammoniak gefällte Product in verdünnter Salzsäure restlos gelöst worden) in zwei Körper zerlegt. Der eine erwies sich als Dinitrobenzidin vom Schmelzpunkte 218 bis 221°, der zweite dagegen als isomeres Dinitrobenzidin. Dasselbe bildete nach dem Umkrystallisiren aus 50% Weingeist kurze safrangelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 196 bis 197°, löste sich viel leichter in Weingeist und verdünnten Säuren, als sein bei 218 bis 221° schmelzendes Isomere.

Die Analyse ergab:

I. 0·2267 Grm. Substanz gaben 0·4371 Grm. CO_2 und 0·0761 Grm. H_2O.

II. 0·1402 Grm. Substanz gaben 24·5 CC. Stickstoff bei $B = 744$ $t = 16 \cdot 5$.

Erhalten	Formel $C_{12}H_{10}N_2(NO_2)_2$ verlangt
C = 52·58	C = 52·55
H = 3·73	H = 3·64
N = 19·83	N = 20·43

Niederschlag *C* erwies sich als Phtalsäure. Dieselbe wurde nach einmaliger Sublimation in den prachtvollen Krystallen des Phtalsäureanhydrids vom Schmelzpunkte 127 erkannt.

Bis jetzt war nur das Dinitrobenzidin bekannt, welches Strakosch[1] zuerst aus Acetbenzidin erhalten und unlängst Brunner und Witt[2] als Ortodinitrobenzidin definirt haben. Der Weg, den Strakosch bei der Darstellung seiner Dinitrobenzidins befolgt hatte, ist principiell derselbe. welchen ich eingeschlagen habe; in beiden Fällen wurde doch ein Säurederivat desselben Benzidins nitrirt und das nitrirte Product sei es mit Ätzlauge oder mit concentrirter Schwefelsäure zerlegt. Auch erwähnt Strakosch eines Nebenproductes, welches obwohl von ihm nicht näher untersucht, mit aller Wahrscheinlichkeit ein isomeres Dinitrobenzidin gewesen war. Trotz dieser Parallelität differiren die erhaltenen Nitrobenzidine in ihren physikalischen Eigenschaften so weit wie möglich von einander. Strakosch[3] beschreibt sein Dinitrobenzidin als mikrokrystallinische, hellrothe über 300° schmelzende und bei höherer Temperatur sogar sublimirbare Substanz — wogegen dies Dinitrobenzidin, welches der Farbe nach noch am nächsten dem Ortonitrobenzidin zu stehen kommt — sehr gut und deutlich, sogar charakteristisch krystallisirt, bei 218 bis 221° schmilzt und bei höherer Temperatur unter Feuererscheinung verpufft.

---

[1] Berichte der deutsch. chemisch. Gesellschaft, Bd. V, S. 237.

[2] Berichte der deutsch. chemisch. Gesellschaft, Bd. XX, S. 1023 u. f.

[3] Berichte der deutsch. chemisch. Gesellschaft, Bd. V, S. 237.

Zur besseren Charakterisirung wurde dieses Dinitrobenzidin einerseits in das Acetderivat, anderseits unter Beachtung der von Brunner und Witt[1] angegebenen Vorsichtsmassregeln in das chlorwasserstoffsaure Tetramidodiphenyl umgewandelt.

Die Acetverbindung bildete kleine gelbe Krystalle, die über 300° schmolzen, in Weingeist ziemlich leicht löslich waren; die zuerst abgeschiedenen und sonach aus der eingeengten Mutterlauge erhaltenen Krystalle gaben nach Verseifung mit Ätzkali dasselbe Dinitrobenzidin vom Schmelzpunkte 218 bis 221°.

Das chlorwasserstoffsaure Tetraamidodiphenyl bildete schöne weisse Nadeln, die über Ätzkali und Schwefelsäure getrocknet bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

I. 0·2372 Grm. Substanz gaben 0·3445 Grm. CO_2 und 0·1121 Grm. H_2O.

II. 0·1220 Grm. Substanz gaben 18·00 Cm. Stickstoff bei $B = 745$, $t = 18$.

Erhalten	Formel $C_{12}H_6(NH_2.HCl)_4$ verlangt
C = 39·61	C = 40·06
H = 5·24	H = 5·00
N = 16·69	N = 15·60

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich; diese Lösung bräunt sich schnell an der Luft, mit Platinchlorid, Ammoniak etc. Durch verdünnte Schwefelsäure wird nach einiger Zeit ein weisser aus feinen Nädelchen bestehender Niederschlag gefällt, der vom heissen Wasser gelöst, dabei auch zersetzt wird. Das Salz bezeugte somit im Allgemeinen das Verhalten des chlorwasserstoffsauren Tetramidodiphenyls von Brunner und Witt.

Nach diesen Versuchen erscheint es wahrscheinlich, dass das Strakosch'sche Dinitrobenzidin identisch ist mit dem bei 218 bis 221° schmelzenden Dinitrobenzidin — was jedoch erst durch directen Vergleich beider Präparate unumstösslich erwiesen werden soll.

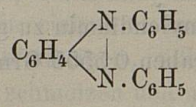
[2] Berichte der deutsch. chemisch. Gesellschaft, Bd. XX, S. 1025.

Über das Diphenylparazophenylen.

Von Dr. Ernst v. **Bandrowski.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1887.)

In meiner vorigen Mittheilung[1] habe ich zuletzt der Wahrscheinlichkeit Ausdruck gegeben, dass das Oxydationsproduct des Diphenylamins in alkalischer Lösung ein Diphenylparazophenylen von der Formel



darstellt. Mit solcher Auffassung wären wohl die Thatsachen erklärbar, dass der Körper durch Wasserstoff in statu nascenti gemäss der Gleichung

$$C_{18}H_{14}N_2 + H_2 = C_{18}H_{16}N_2$$

in ein Leukoproduct umgewandelt wird, welches allem Anscheine nach indentisch ist mit dem Diphenylparaphenylendiamin Calm's,[2] und dass beide, d. i. sowohl das Diphenylazophenylen, wie auch sein Leukoproduct bei der Oxydation Chinon liefern.

Meine diesjährigen Versuche hatten nun zum Zwecke, die Constitution des Körpers $C_{18}H_{14}N_2$ endgiltig zu lösen und erlaube ich mir hiemit Folgendes darüber zu berichten.

Es war vorerst geboten, den directen Vergleich des Diphenylparaphenylendiamins Calm's mit dem Leukokörper $C_{18}H_{16}N_2$ zu führen. Zu diesem Zwecke wurde das Diamin nach der dritten Vorschrift[3] Calm's bereitet, und zwar wurden je 5 Grm. Hydrochinon mit etwa 17 Grm. Anilin, 20 Grm. Calciumchlorid und

[1] Monatshefte für Chemie. Jahrg. 1886. Juni-Heft.

[2] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Bd. 16, S. 2806.

[3] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Bd. 16, S. 2805.

5 Grm. Zinkchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 200—210° während 18 Stunden erhitzt, der Röhreninhalt sodann mit verdünnter Salzsäure und nachher mit Natronlauge erwärmt, wobei sowohl die Grünfärbung der Säure, wie auch starker Pseudocyanürgeruch der kalischen Lösung beobachtet werden konnten. Die in Natronlauge nicht gelöste, sodann gut getrocknete feste Masse wurde mit Benzol rückfliessend gekocht, die Lösung abfiltrirt, das beim Erkalten Ausgeschiedene mit Weingeist gewaschen und auf die von Calm angegebene Weise (d. i. Lösen in Benzol und Fällen durch Ligroin) in reinem Zustande zu erhalten gesucht. Indessen resultirte trotz mehrmaliger Fällung ein stark gefärbtes, obwohl blätterig krystallisirtes Product; eine einmalige Destillation reichte jedoch hin, um das völlig erstarrte Destillat nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin als analysenreines Diphenylparaphenylendiamin zu gewinnen.

0·1822 Grm. Substanz gaben 0·5555 Grm. CO_2 und 0·1016 Grm. H_2O.

	Gefunden	$C_{18}H_{16}N_2$ verlangt
C	83·14	83·07
H	6·20	6·15

Das Diphenylparaphenylendiamin $C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$ bildet blätterige, silberglänzende, farblose Krystalle; löst sich leicht in warmem Benzol, Toluol, Eisessig, auch Äther und Chloroform, weniger leicht in Alkohol, sehr wenig in Ligroin und so gut wie nicht in verdünnten Säuren. Es gibt auch alle die charakteristischen Reactionen, die Calm angeführt.[1] Seine Angaben dürften jedoch durch folgende neue ergänzt werden:

a) Trotz öfterem Umkrystallisiren konnte ich nie den von Calm angegebenen Schmelzpunkt (152°) erreichen. Mein Product fing (an einem gut ausprobirten Geissler'schen Thermometer) stets bei 132° zu schmelzen an; bei 135° war es völlig liquid; bei hoher Temperatur destillirte es unter theilweiser Zersetzung, nicht aber unverändert, wie dies Calm behauptet.

b) Mein Product färbte sich in neutraler — namentlich jedoch in alkalischer Lösung — gelb, zuletzt roth; auch im festen

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Bd. 16, S. 2807.

Zustande — wenn es vorher fein verrieben worden — färbte es sich an der Luft langsam gelb.

c) Seine alkoholische Lösung wurde durch Salz, Schwefel, Essigsäure etc. sogleich oder nach einiger Zeit intensiv blaugrün.

Nun sind — wie schon in meiner Mittheilung vom Vorjahre bemerkt worden — eben diese drei Punkte, in denen das Diamin Calm's von dem Reductionskörper $C_{18}H_{16}N_2$ differirt. Da ich jedoch den Schmelzpunkt des Leukoproductes $C_{18}H_{16}N_2$ früher als bei 127—129° liegend angegeben, so habe ich meine vorjährigen Versuche wiederholt. Zu diesem Zwecke wurden etwa 5 Grm. des Oxydationsproductes $C_{18}H_{14}N_2$ in alkoholischer Lösung mit Amoniak und Zinkstaub bis zur Entfärbung gekocht, sonach ins Wasser filtrirt, das ausgeschiedene Product getrocknet und zuletzt aus Ligroin einigemal umkrystallisirt.[1] Es waren immer die schönen blätterigen, silberglänzenden Krystalle, welche bei 132—135° schmolzen und auch sonst in allen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem nach Calm's Vorschrift dargestellten Diphenylparaphenylendiamin völlig übereinstimmten. Die Identität der auf zweierlei Weise darstellbaren Verbindungen $C_{18}H_{16}N_2$ unterliegt somit keinem Zweifel.

Um nun diese Thatsache auch synthetischerseits zu beleuchten, wodurch gegebenen Falles die Möglichkeit, eine ganze Reihe neuer Körper der Azophenylene — zu erhalten — in Betracht gezogen werden könnte, wurde versucht, das auf zweierlei Wegen darstellbare Diphenylparaphenylendiamin in das Oxydationsproduct des Diphenylamins $C_{18}H_{14}N_2$ zu verwandeln. Dies gelang auch thatsächlich, und zwar:

a) durch eine zweckmässige Oxydation des Diphenylparaphenylendiamins, und

b) durch Zersetzung seines Dinitrosoderivates in alkoholischer Lösung.

---

[1] Den Schmelzpunkt des aus Diphenylamin erhaltenen Diphenylparazophenylens (ich verfügte über 50 Grm. dieses Präparates) fand ich bei 170°, so dass dasselbe von dem aus Calm's Diamin erhaltenen Producte nur durch seine braungelbe Farbe gegen die braunrothe des letzteren differirt. Aber auch dieser Unterschied wird sich — glaube ich — bei einem in etwas grösserem Massstabe angestellten synthetischen Versuche ausgleichen lassen.

Ad *a)* Die Oxydation des Diphenylparaphenylendiamins kann auf zweifache Weise ausgeführt werden. Entweder leitet man einen langsamen Sauerstoffstrom durch eine kochende alkoholische und vorher mit Ätzkali versetzte Lösung des Diamins oder man setzt zu der kochenden alkoholischen Lösung von Zeit zu Zeit Wasserstoffsuperoxyd. In beiden Fällen wird die anfangs farblose Flüssigkeit gelb, gelbroth, zuletzt dunkelroth. Sobald die Färbung nicht zunimmt, wird abgekühlt und etwas Wasser hinzugethan. Es scheiden sich tiefroth gefärbte Kryställchen, die nach einmaligem Umkrystallisiren analysirt wurden: 0·1904 Grm. Substanz (aus dem Diamin Calm's bereitet) gaben 0·5833 Grm. CO_2 und 0·097 Grm. H_2O.

Gefunden	$C_{18}H_{14}N_2$ verlangt
C... 83·55	C... 83·72
H... 5·66	H... 5·42

Es waren kleine spiessige Krystalle von mehr braunrother Farbe; sie schmolzen bei etwa 167—170°; mit allen unorganischen Säuren gaben dieselben die charakteristische purpur- bis violettrothe Färbung, die jedoch nicht lange anhielt und einer grünlichgelben wich; verhielten sich demnach in chemischer Beziehung ganz wie das Diphenylazophenylen $C_{18}H_{14}N_2$.[1]

Es ist somit erwiesen, dass das Diphenylparaphenylendiamin gemäss der Gleichung:

$$C_{18}H_{16}N_2 + O = H_2O + C_{18}H_{14}N_2$$

zu Diphenylparazophenylen oxydirt wird.

Noch muss hinzugefügt werden, dass die Reaction ganz glatt ohne nennenswerthe Nebenproducte verläuft; beispielsweise wurden aus 1 Grm. Diamin etwa 0·6 Grm. des schon umkrystallisirten Azophenylens erhalten. Da die Ausbeute an Diamin nach der Methode Calm's eine recht gute zu nennen ist, so bildet die Oxydation desselben eine bequeme und ergiebige Darstellungsweise des Diphenylparazophenylens, namentlich gegenüber der von mir ursprünglich angewandten, d. i. Oxydation des Diphenylamins in alkoholischer Lösung mittelst Kaliumpermanganat.

---

[1] Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1886, Juni-Heft.

Ad *b)* Wie schon Calm angegeben[1] färbt sich eine alkoholische Lösung des Dinitrosodiphenylparaphenylendiamins beim Erwärmen zuletzt intensiv roth. Ich habe den Vorgang der hier stattfindenden Zersetzung näher untersucht. Zu dem Zwecke wurde 1 Grm. des Nitrosokörpers mit etwa 30 Grm. Weingeist am Rückflusskühler durch circa eine Stunde im Wasserbade zum Kochen erhitzt. Im Kühlrohre sammeln sich langsam braune Dämpfe an, die nichts Anderes als Stickstoffdioxyd NO_2 sind. Die Lösung setzt beim Erkalten braunrothe, spiessige Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisiren analysirt wurden.

0.1868 Grm. Substanz gaben 0·5708 Grm. CO_2 und 0·0980 Grm. H_2O.

Erhalten	$C_{18}H_{14}N_2$ verlangt
C...83·33	C...83·72
H... 5·84	H... 5·42

Es waren wieder die braunrothen spiessigen Krystalle, welche bei 167—170° schmolzen und sonst das Verhalten des Diphenylparazophenylens in jeder Beziehung bekundeten.

Das Dinitrosodiphenylparaphenylendiamin zersetzt sich demnach gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}N(C_6H_5)NO\\N(C_6H_5)NO\end{matrix} = \begin{matrix}NO\\NO\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}NC_6H_5\\|\\NC_6H_5\end{matrix}$$

und wird dadurch wiederholt und unzweideutig die Constitution der Körper $C_{18}H_{14}N_2$ als Diphenylparazophenylen bewiesen.

In obiger Constitution findet auch das Verhalten des Diphenylparazophenylens gegen salpetrige Säure seinen Grund und Erläuterung.

In eine kalte alkoholische Lösung des Diphenylparazophenylens wurde Salpetrigsäureanhydrid (aus Stärkmehl und Salpetersäure bereitet) eingeleitet. Die Lösung färbte sich anfangs grün, zuletzt violettschwarz; am Boden setzte sich ein schuppig krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe wurde nach einiger Zeit abfiltrirt, mit kaltem Weingeist gewaschen an der Luft und über Schwefelsäure getrocknet, sodann analysirt.

I. 0·187 Grm. Substanz gaben 0·4655 Grm. CO_2 und 0·0798 Grm. H_2O

II. 0·141 Grm. Substanz gaben 0·3477 Grm. CO_2 und 0·0602 Grm. H_2O

III. 0·1958 Grm. Substanz gaben 0·488 Grm. CO_2 und 0·0802 Grm. H_2O

IV. 0·1751 Grm. Substanz gaben 0·4335 Grm. CO_2 und 0·0716 Grm. H_2O

V. 0·1465 Grm. Substanz gaben 22·5 Cm. Stickstoff bei $B=755$ $t=18$.

	Also erhalten					Im Mittel
	I	II	III	IV	V	
C..	67·85	67·25	67·97	67·52	—	67·65
H..	4·74	4·73	4·55	4·54	—	4·64
N..	—	—	—	—	17·42	17·42

woraus die Formel $C_{18}H_{14}N_4O_2$, welche verlangt:

C....67·92
H.... 4·40
N....17·61

abgeleitet wurde.

Der Körper bildete fahlgelbe, glänzende schuppige Krystalle, die bei 120° unter Bräunung zu schmelzen beginnen, mit Schwefel und Salpetersäure sich intensiv blutroth färbten, durch Zinkstaub in eisessigsaurer Lösung in das Diphenylparaphenylendiamin und beim Kochen mit Weingeist unter Abgabe von Stickstoffoxyd in das Diphenylparazophenylen übergingen. Der Körper war somit nichts Anderes als Dinitrosodiphenylparaphenylendiamin $C_{18}H_{14}(NO)_2N_2$ und wohl nach der Gleichung:

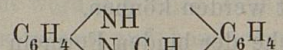
$$C_6H_4\begin{matrix}N.C_6H_5\\|\\N.C_6H_5\end{matrix} + N_2O_3 = C_6H_4\begin{matrix}N.(C_6H_5)NO\\\\N(.C_6H_5)NO\end{matrix} + O$$

entstanden.

Aus dem alkoholischen violettschwarzen Filtrate wurde nach dem Einengen durch Wasser ein dunkelbrauner, amorpher Niederschlag gefällt, welcher wohl das Nebenproduct obiger Reaction darstellt.

Es ist möglich, dass das Dinitrosoderivat leichter durch Einwirkung des Stickstoffoxyds (NO) auf Parazophenylen entstehen könnte, was jedoch nicht untersucht wurde.

Jedenfalls bezeugt das Experiment *a)* von Neuem, dass in dem Diphenylparazophenylen weder Amid- noch Imidgruppen enthalten sind, dass demnach die zweitdenkbare und in Anbetracht der jetzt an der Tagesordnung stehenden Frage über die Constitution der Saffranine recht interessante Formel, nämlich:



dem Oxydationsproduct $C_{18}H_{14}N_2$ nicht zukommt; und *b)*, dass das Diphenylparazophenylen, welches, wie schon mehrfach erwähnt, sich Säuren gegenüber wie eine schwache Basis verhält, zu den tertiären Basen gehört. Es möge jedoch die nähere Aufklärung dieses Verhaltens meinen späteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Ich erlaube mir zuletzt meiner Versuche über die Einwirkung von Brom auf das Diphenylparazophenylen zu erwähnen.

In einer Lösung von 1 Molekül des Parazophenylens in Chloroform wird eine ebensolche Lösung von sechs Molekülen Brom tropfenweise hinzugethan. Die Flüssigkeit färbt sich unter schwacher Erwärmung braun, grünlich, stösst Bromwasserstoffdämpfe ab und setzt zuletzt einen flockig krystallinischen, braunen Niederschlag zu Boden, der abfiltrirt, gewaschen und zuletzt aus Benzol umkrystallisirt wird. Beim Erkalten scheiden sich reichlich weisse Nädelchen ab. Dieselben wurden analysirt:

I. 0·2487 Grm. Substanz gaben 0·2717 Grm. CO_2 und 0·0328 Grm. H_2O

II. 0·2671 Grm. Substanz gaben 0·4098 Grm. AgBr

III. 0·2228 Grm. Substanz gaben 0·3429 Grm. AgBr

IV. 0·5955 Grm. Substanz gaben 19·5 CCm. Stickstoff bei $B = 741$, $t = 17$.

	Erhalten
C	29·79
H	1·46
Br	65·12, 65·34
N	3·70

woraus die Formeln:

$C_{18}H_8Br_6N_2$ oder $C_{18}H_{10}Br_6N_2$,

welche

C....29·56	C....29·42
H ... 1·09	H ... 1·36
Br...65·50	Br...65·39
N ... 3·85	N ... 3·81

verlangen, berechnet werden können.

Die Frage, welche der beiden Formeln die richtige ist, mit anderen Worten, ob der Körper ein Hexabromderivat des Diphenylparazophenylens oder des entsprechenden Diamins darstellt, überlasse ich späteren Versuchen zur Beantwortung, zumal da ich mich überzeugt habe, dass dasselbe Bromproduct auch bei der Einwirkung von Brom auf das Diphenylparaphenylendiamin gebildet wird.

Der Körper bildet kurze nadelige, farblose Krystalle von seidenartigem Glanze; löst sich überhaupt sehr schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, am besten noch im kochenden Benzol. Schmilzt bei 243°. Von concentrirter Schwefelsäure wird er farblos, von ebensolcher Salpetersäure mit schmutziggrüner Farbe gelöst. Aus letzterer Lösung wird durch Wasser ein rother Niederschlag gefällt, der durch Wiederlösen in Nitrobenzol und Rückfällen mit Alkohol in kleinen ponceaurothen, glitzernden, hochschmelzenden Kryställchen erhalten wurde. Die Analyse, wonach 0·3164 Grm. Substanz 0·3704 Grm. CO_2 und 0·0296 Grm. H_2O gaben, weist auf das Vorhandensein eines Dinitrohexabromderivates des Parazophenylens oder seines Diamins.

Erhalten
C....26·46
H.... 1·04

Formeln:

$C_{18}H_8Br_2(NO_2)_2N_2$ und $C_{18}H_8Br_6(NO_2)_2N_2$

verlangen:

C...26·27	C...26·21
H... 0·72	H... 0·97

Unter dem Mikroskope fand ich zweierlei krystallinische Formen: Nadeln und Blättchen, so dass wahrscheinlich ein Gemenge isomerer Körper vorliegt.

Die Methoden zur Synthese des Diphenylparazophenylens regen natürlicherweise die Frage an, ob dieselben auch bei den isomeren und homologen Diaminen in ebenderselben Weise zur Anwendung gebracht werden können. Bejahendenfalls wäre eine neue Gruppe von isomeren und homologen Körpern: der Azophenylene zu erhoffen. Die Beantwortung dieser Frage überlasse ich meinen späteren Untersuchungen.

Über die Oxydationsproducte der Palmitinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Von **Max Gröger.**

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Brünn.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1887.)

Eine kürzlich von Carette[1] über denselben Gegenstand veröffentlichte Arbeit veranlasst mich, diese von mir[2] vor zwei Jahren angekündigte Untersuchung, obwohl dieselbe noch nicht abgeschlossen ist, schon jetzt zu publiciren, um mir die Weiterarbeit zu sichern.

Die zu den folgenden Versuchen benützte Palmitinsäure wurde durch Verseifen von Palmöl, Abscheidung der freien Säure aus der Seife und oftmaliges Umkrystallisiren derselben aus Alkohol dargestellt. Durch nochmalige Verseifung mit Kalilauge und Kochen der Seifenlösung wurde die geringe Menge des der Säure anhaftenden Palmitinsäureäthyläthers zerstört. Die durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte, mit kochendem Wasser gewaschene Säure war nach dem Erstarren rein weiss und zeigte einen Schmelzpunkt von 62° C.

Die Kalilauge, welche zur Verseifung bei allen Versuchen verwendet wurde, enthielt 50 Grm. reines Ätzkali auf 100 CC. Wasser.

I. Einfluss der Menge und Verdünnung der Kaliumpermanganatlösung auf den Verlauf der Oxydation.

Um diesen Einfluss festzustellen, wurde je 1 Grm. Palmitinsäure mit 1 CC. Kalilauge verseift, die Kaliseife in Wasser

---

[1] Carette: Journ. Pharm. Chim. [5] 15. 126—128.

[2] Gröger: Ber. d. deutschen chem. Ges. z. Berlin 18. 1268.

gelöst und mit wechselnden Mengen von Permanganatlösung von verschiedener Concentration auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Rothfärbung erwärmt, sodann die Reactionsmasse kochend heiss filtrirt, der Kaliummanganitniederschlag mit heissem Wasser gewaschen, Filtrat und Waschwässer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die dadurch ausfallenden wasserunlöslichen Fettsäuren wurden auf gewogenen genässten Filtern gesammelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet gewogen und deren Schmelzpunkt bestimmt. Über den Erfolg dieser Versuche gibt folgende Tabelle Aufschluss.

Versuch	Palmitinsäure als Kaliseife in Grm.	$KMnO_4$ in Grm.	H_2O in Grm.	Gewichtsverhältniss $KMnO_4 : H_2O$	Unlösliche Säure in Percenten	Schmelzpunkt derselben in Celsiusgraden
1	1	5	100	1 : 20	57	61
2	1	5	300	1 : 60	48	60·5
3	1	5	600	1 : 120	34	57·5
4	1	10	200	1 : 20	19	58
5	1	10	600	1 : 60	3	56
6	1	10	1200	1 : 120	0	—
7	1	15	300	1 : 20	0	—
8	1	15	900	1 : 60	0	—
9	1	15	1800	1 : 120	0	—

Daraus geht hervor, dass die Menge der unlöslichen Säuren abnimmt und deren Schmelzpunkt niedriger wird, mit der wachsenden Permanganatmenge, bei gleichbleibender Concentration der Lösung; ferner dass bei Anwendung derselben Permanganatmenge die Menge der unlöslichen Säuren und deren Schmelzpunkt sich erniedrigt, mit zunehmender Verdünnung der Lösung. Wenn also, wie es zu vermuthen ist, bei diesem Vorgange eine unlösliche Oxyfettsäure von niedrigem Schmelzpunkte sich bildet, so wird sie um so rascher weiter oxydirt, je concentrirter, und sie entzieht sich um so leichter der Zerstörung, je verdünnter die Permanganatlösung ist.

II. Oxydation der Palmitinsäure mit concentrirter Permanganatlösung.

Versuch *A*. — 20 Grm. Palmitinsäure mit 20 CC. Kalilauge verseift, in 2 Liter kochendem Wasser gelöst, wurden mit 325 Grm. festem Kaliumpermanganat, das in vier gleichen Antheilen eingetragen wurde, oxydirt.

Nach 48stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Rothfärbung verschwunden. Die Reactionsmasse wurde heiss filtrirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte neutralisirt, wobei sich starke Kohlensäureentwicklung zeigte. Abscheidung einer unlöslichen Säure fand dadurch nicht statt. Das sodann eingeengte, mit verdünnter Schwefelsäure stark sauer gemachte Filtrat gab mit Kupfersulfatlösung einen hellblaugrünen, feinpulverigen Niederschlag, welcher sich bei näherer Untersuchung als oxalsaures Kupfer erwies. Der in Wasser suspendirte Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, gab nämlich eine stark saure Lösung, welche beim Eindampfen bis zur Krystallisation farblose lange Krystallnadeln (4·2 Grm.), die alle Reactionen der Oxalsäure zeigten, abschied. Mit den lufttrockenen Krystallen wurde eine Elementaranalyse ausgeführt.

	Gefunden	$C_2H_2O_4 + 2H_2O$ verlangt
C	19·25 p. C.	19·05 p. C.
H	4·86 „	4·76 „
O	—	76·19 „

Das Filtrat vom oxalsauren Kupfer wurde im Wasserdampfstrom destillirt. Das saure Destillat mit Bariumcarbonat neutralisirt, filtrirt und zur Trockene verdampft, hinterliess ein farbloses, krystallinisches Bariumsalz (2 Grm.), dessen wässerige Lösung mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung, beim Kochen einen braunrothen Niederschlag unter Entwicklung von sauer reagirenden Dämpfen gab. Silbernitrat erzeugte in der concentrirten Lösung einen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen unter unbedeutender Silberabscheidung löste, und beim Erkalten wieder krystallinisch ausschied. Dadurch ist die Bildung von Essigsäure nachgewiesen.

Zur Bestätigung wurde die ganze Menge des Bariumsalzes durch Silbernitratlösung gefällt und der Silbersalzniederschlag zweimal aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das bei 100° C. getrocknete Silbersalz hinterliess beim Glühen 64·00 p. C. Silber, während die Formel $C_2H_3AgO_2$ 64·6 p. C. Silber verlangt.

Der Destillationsrückstand zur Trockene verdampft, gepulvert, mit kaltem Äther mehrmals ausgeschüttelt, gab einen Auszug, der beim Verdampfen des Äthers einen gelblichen krystallinischen Rückstand hinterliess. Durch mehrmalige Behandlung dieses Rückstandes mit kleinen, zur völligen Lösung unzureichenden Äthermengen ward er rein weiss. Zweimal aus Wasser umkrystallisirt, bildete er farblose Krystallbüschel (1 Grm.). Diese zeigten einen Schmelzpunkt von 180° C. und waren sublimirbar; bei 100° C. getrocknet und analysirt, erwiesen sie sich als Bernsteinsäure.

	Gefunden	$C_4H_6O_4$ verlangt
C	40·47 p. C.	40·68 p. C.
H	5·11 „	5·09 „
O	—	54·23 „

Die durch Neutralisation mit Natriumcarbonat hergestellte Natriumsalzlösung gab mit Eisenchlorid die für normale Bernsteinsäure charakteristische gallertartige, hellrothbraune Fällung und mit Silbernitratlösung einen weissen flockigen Niederschlag, welcher nach dem Waschen, Trocknen bei 100° C. und Glühen 64·80 p. C. Silber hinterliess, während die Formel $C_4H_4Ag_2O_4$ 65·06 p. C. Silber verlangt. Die bei der Behandlung der unreinen Bernsteinsäure mit Äther erhaltene, gelb gefärbte Lösung liess beim Eindampfen einen Rückstand, dessen Menge für eine genauere Untersuchung zu gering war.

Versuch *B.* — Es wurden 40 Grm. Palmitinsäure mit 40 CC. Kalilauge verseift, in 4 Liter Wasser gelöst, 300 Grm. Kaliumpermanganat in zwei gleichen Partien eingetragen und auf dem Wasserbade erwärmt.

Nachdem nach 18 Stunden die Rothfärbung verschwunden, wurde heiss filtrirt. Das Filtrat liess bei der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure unlösliche Fettsäure fallen, welche abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet wurde.

Diese Fettsäure (16 Grm.) hatte einen Schmelzpunkt von 60° C. und erstarrte kugelig krystallinisch. Sie wurde in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Bleizuckerlösung fractionirt gefällt. Die aus den Bleisalzen durch Kochen mit Sodalösung und Zersetzen der entstandenen Natriumsalzlösungen mit Salzsäure wieder abgeschiedenen drei Säurefractionen wurden auf ihren Schmelzpunkt und ihre Zusammensetzung untersucht und gefunden:

für Fraction	Schmelzpunkt	p. C. C	H	O
I	61·5° C.	74·85	12·50	—
II	61·0 „	74·60	12·41	—
III	60·5 „	74·31	12·42	—
Palmitinsäure verlangt	62·0° C.	75·00	12·50	12·50

woraus hervorgeht, dass die Substanz im Wesentlichen aus Palmitinsäure besteht und durch eine geringe Menge einer kohlenstoffärmeren Säure verunreinigt ist.

Das Filtrat von diesen Fettsäuren wurde in etwas anderer Weise untersucht, wie bei vorigem Versuche; es wurde nämlich bis zur Trockene eingedampft, der Trockenrückstand fein gepulvert und mit 90percentigem Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug hinterliess beim Verdampfen einen gelblich weissen Salzrückstand, der, in wenig Wasser gelöst, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure destillirt wurde. Das farblose Destillat roch nach Buttersäure; es wurde mit Bariumcarbonat neutralisirt, filtrirt und eingedampft; das zurückbleibende weisse krystallinische Bariumsalz (3·2 Grm.) zeigte mit Eisenchlorid die Essigsäurereaction. Das daraus durch Fällen mit Silbernitrat hergestellte Silbersalz hatte aber einen geringeren Silbergehalt als das essigsaure Silber; es wurde desshalb aus Wasser fractionirt krystallisirt. Der Silbergehalt der ersten Krystallisationen war kleiner als der der späteren und zwar enthielt

Krystallisation	I . . . . . 55·88	p. C. Silber
„	II . . . . . 56·59	„
„	III . . . . . 61·67	„
„	IV . . . . . 64·00	„

so dass daraus geschlossen werden kann, dass die ersten beiden Krystallisationen hauptsächlich aus buttersaurem Silber (welches 55·38 p. C. Silber enthält), die letzte Krystallisation aus essigsaurem Silber (welches 64·60 p. C. Silber enthält) besteht.

Der Rückstand, welcher beim Auslaugen des zur Trockene eingedampften Filtrates von den unlöslichen Fettsäuren mit 90procentigem Alkohol blieb, gab, in kochendem Wasser gelöst, mit Schwefelsäure stark sauer gemacht, mit Kupfersulfatlösung wieder eine Fällung von oxalsaurem Kupfer (25 Grm. entsprechend 14·9 Grm. Oxalsäure). Das Filtrat von diesem wurde mit Kalilauge neutralisirt, mit Salzsäure stark angesäuert, auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, der Trockenrückstand gepulvert und mit kaltem Äther mehrmals ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung verdampft, hinterliess farblose Krystallkrusten, die von gelblicher Mutterlauge durchzogen waren (4·5 Grm.). Diese wurden mehrmals mit ganz kleinen Mengen kalten Äthers ausgezogen, wodurch die Gelbfärbung vollständig auf den Äther überging, während rein weisse Krystalle (2 Grm.) zurückblieben. Aus Wasser umkrystallisirt, zeigten diese einen Schmelzpunkt von 180° C. Das daraus durch Neutralisation mit Natriumcarbonat und Fällen der Natriumsalzlösung mit Silbernitrat dargestellte, bei 100° C. getrocknete Silbersalz gab bei der Analyse:

	I.	II.	$C_4H_4Ag_2O_4$ verlangt
C	14·23	—	14·46 p. C.
H	1·24	—	1·21 „
Ag	—	64·80	65·06 „
O	—	—	19·27 „

beweist somit die Bildung von Bernsteinsäure.

Der gelbliche Ätherauszug hinterliess beim Verdunsten einen krystallinischen, weichen, in Wasser sehr leicht löslichen, stark sauer reagirenden Rückstand, der beim Erhitzen Dämpfe entwickelte, welche sich zu einer fast farblosen, beim Erkalten nadelig krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit verdichteten. Für eine genauere Untersuchung reichte die Menge desselben nicht hin; wahrscheinlich enthielt er die von Carette (a. a. O.) nachgewiesene Propylendicarbonsäure.

III. Oxydation der Palmitinsäure mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung.

Versuch *A*. — 60 Grm. Palmitinsäure mit 60 CC. Kalilauge verseift, in 3 Liter kochendem Wasser gelöst, wurden mit 60 Liter Kaliumpermanganatlösung, welche 300 Grm. $KMnO_4$ enthielt, oxydirt.

Nach achtstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade trat Entfärbung ein. Die vom ausgeschiedenen Kaliummanganit heiss abfiltrirte Flüssigkeit wurde kalt mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die dadurch ausgeschiedenen Fettsäuren abfiltrirt und mit kochendem Wasser oftmals umgeschmolzen. Die Waschwässer liessen nach dem Erkalten einen in Äther löslichen Niederschlag fallen, der fast wie aus verdünnten Lösungen gefällte gelatinöse Thonerde aussah. Die unlösliche Fettsäure zeigte einen Schmelzpunkt von 54·5° C. und wurde zur Feststellung ihrer Homogenität einer fractionirten Fällung unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde die ganze Menge derselben (14 Grm.) in einem Liter absoluten Alkohol gelöst und mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt. Die jedesmalige Bleizuckermenge betrug ein Fünftel derjenigen, die man hätte anwenden müssen, um alle Fettsäure (als Palmitinsäure gerechnet) vollständig zu fällen; es wurden aber nur vier Bleiniederschläge erhalten. Die ersten beiden Fractionen liessen sich wegen ihrer schleimigen Beschaffenheit schwierig abfiltriren, die dritte und vierte Fraction waren körnig und leicht abzufiltriren. Alle vier Bleiniederschläge wurden nach dem Trocknen mit Kalilauge erhitzt, um etwa gebildete Fettsäureäther zu zersetzen und noch anhaftenden Alkohol auszutreiben, darauf durch Salzsäure die Fettsäuren in Freiheit gesetzt.

Von jeder dieser Fettsäurefractionen (circa 2 Grm.) wurde die Schmelzpunktbestimmung nach der Haarröhrchenmethode und die Elementaranalyse ausgeführt. Es zeigte:

Fraction	Schmelzpunkt	p. C. C	p. C. H
I.	57·5° C.	72·81	12·50
II.	57 „	71·52	12·48
III.	55·5 „	66·33	12·13
IV.	55·5 „	65·08	12·19

Daraus geht hervor, dass die unlösliche Fettsäure ein Gemisch ist. Die Zusammensetzung der Fractionen I. und II. nähert sich derjenigen der Palmitinsäure, während die Zusammensetzung von Fraction III. und IV. fast der einer Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{32}O_4$ (welche 66·67 p. C. C, 11·11 p. C. H und 22·22 p. C. O verlangt) entspricht.

Das alkoholische Filtrat vom vierten Bleiniederschlage gab nach dem Verdampfen des Alkohols, Kochen mit Kalilauge und Zersetzung mit Salzsäure noch (2·5 Grm.) braun gefärbte Fettsäure, welche 61·25 p. C. C und 11·41 p. C. H enthielt, aber schon nach dem äusseren Ansehen nicht homogen war, da man feste, undeutlich kugelig krystallinische Theilchen, in einer weichen Grundmasse eingebettet, wahrnehmen konnte.

Das ganze Filtrat (60 Liter) von den aus der ursprünglichen Reactionsmasse durch Schwefelsäure abgeschiedenen Fettsäuren wurde mit Kalilauge neutralisirt, bis zur Trockene verdampft und der Trockenrückstand zweimal mit 300 CC. 95procentigem Alkohol ausgezogen, um die Kaliumsalze der gebildeten, flüchtigen Fettsäuren in Lösung zu bringen. Die alkoholische Lösung wurde verdampft, der Rückstand in kochendem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dabei schied sich ein gelbliches Öl aus, welches von der darunter befindlichen, wässerigen Lösung durch ein nasses Filter getrennt wurde. Die wässerige Lösung gab bei der Destillation ein farbloses, schweissartig riechendes, stark saures Destillat. Dieses wurde mit Bariumcarbonat neutralisirt, filtrirt und durch partielle Absättigung mit verdünnter Schwefelsäure und darauffolgende Destillation in drei Fractionen zerlegt. Jede der drei Fractionen wurde wieder mit Bariumcarbonat neutralisirt, filtrirt, eingedampft und der Bariumgehalt des Abdampfrückstandes ermittelt.

Fraction I	bildete beim Eindampfen farblose Häute, die beim Erkalten krystallinisch erstarrten	enthielt 30·49 p. C. Ba
Fraction II	dessgleichen	„ 35·07 „
Fraction III	zeigte schon beim Eindampfen deutliche Krystalle	„ 41·24 „

Bei der Zersetzung der heissen wässerigen Lösung der Bariumsalze durch Schwefelsäure schied sich eine ölige, schweissartig riechende Flüssigkeit aus. Daraus und aus dem niedrigen Bariumgehalt dieser Salze geht hervor, dass hier nicht Essigsäure, sondern jedenfalls flüchtige Säuren von höherem Kohlenstoffgehalte vorliegen. Durch die fractionirte Absättigung der Bariumsalze mit Schwefelsäure wird die schwächste (kohlenstoffreichste) zuerst, die stärkste (kohlenstoffärmste) Säure später frei.

Da buttersaures Barium $(C_4H_7O_2)_2Ba$ .....44·05 p. C. Ba
capronsaures Barium $(C_6H_{11}O_2)_2Ba$.....37·33 „ „
caprylsaures Barium $(C_8H_{15}O_2)_2Ba$ .....31·64 „ „

enthält, so dürfte wahrscheinlich in

Fraction III hauptsächlich Buttersäure
„ II „ Capronsäure
„ I „ Caprylsäure

vorhanden gewesen sein.

Der Rückstand, welcher beim Ausziehen des von den wasserunlöslichen Fettsäuren abfiltrirten und zur Trockene verdampften Filtrates mit 95procentigem Alkohol blieb, wurde in heissem Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit überschüssiger Kupfersulfatlösung gefällt, wodurch (25 Grm.) oxalsaures Kupfer erhalten wurden. Das Filtrat von diesem Kupferniederschlag nach Absättigung der freien Schwefelsäure mit Kalilauge, durch Salzsäure stark sauer gemacht, zur Trockene verdampft und mit kaltem Äther mehrmals ausgeschüttelt, gab einen Extract, der beim Verdampfen einen breiigen, stark gelb gefärbten Rückstand (5 Grm.) hinterliess. Durch wiederholtes Ausschütteln desselben mit zur Lösung unzureichenden Äthermengen blieben krümmliche, schwach gelblich gefärbte Krystalle, die nach zweimaliger Umkrystallisation aus Wasser 0·5 Grm. wogen und analysirt wurden.

	Gefunden	Berechnet aus $C_6H_{10}O_4$
C	48·97	49·32 p. C.
H	7·49	6·85 „
O	—	43·83 „

Aus dieser Analyse geht hervor, dass nicht ganz reine Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ vorlag. Zur Bestätigung wurde der zur Analyse nicht gebrauchte Rest in Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisirt; die Ammoniumsalzlösung gab mit Eisenchlorid einen flockigen, rothbraunen Niederschlag, mit Bariumchlorid keinen, mit Silbernitrat einen weissen, flockigen, beim Kochen weiss bleibenden Niederschlag. Kupfersulfat erzeugte eine blaugrüne Fällung, die beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure sich wieder löste. Beim Eindampfen hinterlässt die Ammoniumsalzlösung einen krystallinischen weissen Rückstand, dessen wässerige Lösung stark sauer reagirt.

Aus der geringen Menge (4 Grm.) des beim Eindampfen der Ätherauszüge gebliebenen, stark gelb gefärbten Krystallbreies konnten analysenreine Säuren nicht erhalten werden.

Versuch *B*. — Es wurden 80 Grm. Palmitinsäure mit 80 CC. Kalilauge verseift und mit 80 Litern Permanganatlösung, welche 400 Grm. $KMnO_4$ enthielten, oxydirt.

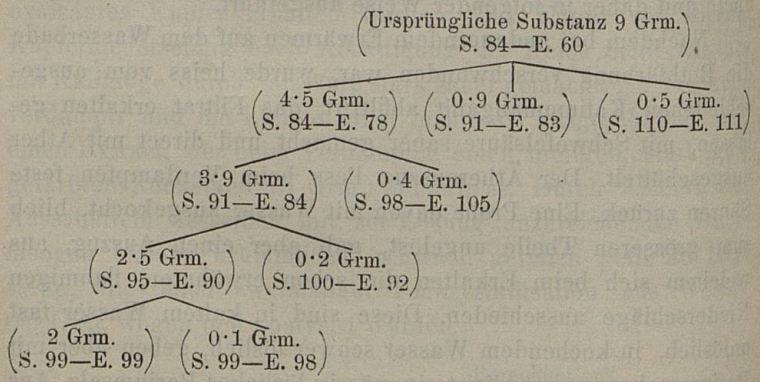
Dieser Versuch wurde hauptsächlich zur Ermittlung der Natur der beim vorigen Versuche beobachteten, beim Erkalten der Waschwässer von den unlöslichen Fettsäuren sich ausscheidenden flaumigen, in Äther löslichen Fällungen unternommen, nur mit Berücksichtigung der in Äther löslichen Reactionsproducte und daher in folgender Weise ausgeführt.

Nachdem bei andauerndem Erwärmen auf dem Wasserbade die Rothfärbung verschwunden war, wurde heiss vom ausgeschiedenen Kaliummanganit abfiltrirt, das Filtrat erkalten gelassen, mit Schwefelsäure sauer gemacht und direct mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug liess beim Verdampfen feste Säuren zurück. Eine Probe davon mit Wasser ausgekocht, blieb zum grösseren Theile ungelöst, gab aber einen Auszug, aus welchem sich beim Erkalten die schon erwähnten, flaumigen Niederschläge ausschieden. Diese sind in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem Wasser schwer löslich, geben aber mit Bariumcarbonat neutralisirt ein mässig lösliches Bariumsalz. Aus diesem Grunde wurde die ganze Menge der festen Säuren mit concentrirter Ätzbarytlösung andauernd erhitzt und die gebildeten Bariumsalze solange mit Wasser ausgekocht, als noch etwas in Lösung ging. Die ungelöst gebliebenen Bariumsalze lieferten bei

der Zersetzung mit Salzsäure unlösliche, auf dem Wasser schwimmende feste Fettsäuren (19·5 Grm.).

Die Bariumsalzlösung (im Ganzen 13 Liter) gab mit Salzsäure angesäuert eine weisse flockige Fällung, die abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet wurde (wog 9 Grm.).

Diese Substanz schmolz beim Erhitzen auf dem Wasserbade und bildete nach dem Erstarren eine anscheinend amorphe, schwach gelblich gefärbte, paraffinartig aussehende Masse und zeigte starken Schweissgeruch. Der Schmelzpunkt derselben war im Haarröhrchen schwer zu erkennen, und lag zwischen 82—84° C., der Erstarrungspunkt war 60° C. Durch wiederholtes Auflösen dieser Substanz in einer grossen Menge kochenden Wassers (8 Liter), Filtration durch ein genässtes Filter und neuerlicher Abscheidung durch Erkaltenlassen der Lösung erhöhte sich der Schmelzpunkt derselben allmälig. Dabei blieb ein geringer Theil in Form von öligen Tröpfchen, die durch das Filter zurückgehalten wurden, ungelöst. Die Filtrate von den beim Erkalten sich bildenden Niederschlägen gaben beim Eindampfen noch kleine Mengen eines flockigen Niederschlages. Der Erfolg dieser Behandlung ist aus folgendem Schema am besten zu ersehen.



In diesem Fractionirungsschema bedeutet S den Schmelzpunkt in Celsiusgraden bestimmt nach der Methode von Piccard; im Haarröhrchen sind die Schmelzpunkte nicht genau zu ermitteln, da die Substanzen erst allmälig durchscheinend und erst bei

höherer Temperatur völlig durchsichtig werden. Die Erstarrungspunkte sind hingegen im Haarröhrchen leicht zu bestimmen und in obigem Schema mit E bezeichnet.

Daraus geht hervor, dass diese Substanz ein Gemenge, dessen Hauptbestandtheil eine Säure vom Schmelz- und Erstarrungspunkt 99° C. ist. Der schweissähnliche Geruch war bei der zweiten Auflösuug und Abscheidung schon völlig verschwunden, haftete aber den bei den ersten Filtrationen der kochend heissen Lösungen auf den Filtern bleibenden Öltröpfchen an (Capronsäure oder Caprylsäure?).

Obwohl die Homogenität der Säure vom Schmelzpunkt 99° C. noch nicht als sicher feststehend angesehen werden konnte, wurde doch wegen ihrer geringen Menge von einer weiteren Fractionirung Abstand genommen und gleich zwei Elementaranalysen mit der im Vacuum bei Zimmertemperatur und der bei 100° C. getrockneten Säure ausgeführt.

	Gefunden		Berechnet aus $C_5H_{10}O_3$	
	I	II		
C	50·93	51·00	50·85	p. C.
H	8·59	8·59	8·47	„
O	—	—	40·68	„

Ein Theil dieses Stoffes wurde durch Kochen mit Wasser und Bariumcarbonat und darauffolgende Filtration in das Bariumsalz verwandelt und aus dessen Lösung durch Fällung mit Silbernitrat, ein weisses flockiges Silbersalz gewonnen, welches nach dem Waschen mit heissem Wasser und Trocknen im Vaccuum bei 100° analysirt wurde.

	Gefunden		Berechnet aus $C_5H_9AgO_3$	
	I	II		
C	26·62	—	26·66	p. C.
H	4·55	—	4·00	„
Ag	—	47·68	48·00	„
O	—	—	21·33	„

Es hat sonach diese Substanz die Zusammensetzung einer Oxyvaleriansäure ($C_5H_{10}O_3$), ihre Eigenschaften stimmen aber mit keiner der sieben bekannten Säuren von dieser Formel überein.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt diese Säure gegen Wasser. Auf dem Wasserbade erhitzt, erweicht sie nur, mit wenig Wasser in Berührung auf 100° C. erhitzt, schmilzt sie aber völlig klar und sinkt in demselben als farbloses Öl zu Boden, in einer Eprouvette einen stark gekrümmten Meniskus bildend. In einem grossen Überschuss kochenden Wassers löst sich die Säure klar auf und scheidet sich beim Erkalten der Lösung fast vollständig als flaumiger Niederschlag wieder ab, der unter dem Mikroskop betrachtet aus dendritenförmig angeordneten farblosen Fäden zusammengesetzt erscheint.

In Ammoniaklösung löst sich die Säure klar auf und gibt damit ein sehr leicht lösliches Ammoniumsalz, welches beim Eindampfen ein Salz zurücklässt, dessen Lösung Lakmus röthet. Dieses Salz konnte von constanter Zusammensetzung nicht erhalten werden, weil es beständig Ammoniak verliert; bei andauerndem Erwärmen im Luftstrom gibt dasselbe fast die ganze Menge des gebundenen Ammoniaks unter Zurücklassung von freier Säure ab.

Aus Alkohol und Äther scheidet sich die Säure undeutlich krystallinisch ab.

Die aus den in Wasser unlöslichen Bariumsalzen durch Salzsäure abgeschiedenen unlöslichen Fettsäuren (19·5 Grm.) wurden in geschmolzenem Zustande durch ein trockenes Papierfilter filtrirt, und wie bei dem vorigen Versuche mit alkoholischer Bleizuckerlösung fractionirt gefällt; es zeigte

Fraction	im Capillarröhrchen		Art des Erstarrens	Farbe
	den Schmelzpunkt	den Erstarrungspunkt		
I	55—56	51	kugelig krystallinisch	gelblich
II	55—56·5	54	„ „	weiss
III	57	54·3	„ „	„
IV	57	54·6	„ „	„
V	57	55·2	„ „	„

Die Fractionen II, III, IV und V wurden abermals fractionirt gefällt und dadurch schliesslich (5 Grm.) einer Säure, die im Haarröhrchen einen Schmelzpunkt von 57° C. und einen Erstarrungspunkt von 55° C. zeigte, abgesondert, welche wieder die Zusammensetzung einer Dioxypalmitinsäure besass.

	Die Analyse gab	Die Formel $C_{16}H_{32}O_4$ verlangt
C	66·90	66·67 p. C.
H	11·61	11·11 „
O	—	22·22 „

Das aus der alkoholischen Lösung der freien Säure durch alkoholische Bleizuckerlösung gefällte Bleisalz enthielt 27·00 p. C. Blei, während die Formel $(C_{16}H_{31}O_4)_2Pb$ 26·50 p. C. Blei verlangt. Aus Alkohol krystallisirt diese Säure in halbkugelig gruppirten Krystallbüscheln.

IV. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Die Palmitinsäure gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung:

1. Säuren der Oxalsäurereihe (Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure).
2. Flüchtige Fettsäuren (Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure).
3. Oxyfettsäuren (Oxyvaleriansäure, Dioxypalmitinsäure).

Bei Anwendung von concentrirter Permanganatlösung entstehen Säuren von niedrigerem, bei Anwendung verdünnter Permanganatlösungen Säuren von höherem Kohlenstoffgehalte.

Ob die von mir als Oxyvaleriansäure und Dioxypalmitinsäure bezeichneten Verbindungen wirklich Derivate der Valeriansäure und Palmitinsäure sind, sollen Reductionsversuche mit Jodwasserstoff beweisen, deren Ausführung ich mir vorbehalte.

Die Berechnung der Grösse der Molekeln auf Grund der elektrischen Leitungsfähigkeit von Salzlösungen.

Von **Gustav Jäger.**

(Aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien).

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1887.)

Herr F. Kohlrausch hat zum Schlusse seiner Abhandlung „Das elektrische Leitungsvermögen der wässerigen Lösungen von den Hydraten und Salzen der leichten Metalle, sowie von Kupfervitriol, Zinkvitriol und Silbersalpeter“ [1] einen Weg gebahnt, der es ermöglichen dürfte, uns viele Aufschlüsse über die Eigenschaften der Molekeln zu geben.

Stellen wir uns von einem Elektrolyt eine verdünnte Lösung von cylindrischer Gestalt vor, welche die Einheit des Querschnittes und der Länge besitzt. In dieser Volumeinheit sollen m „elektrochemische Moleküle“ des Elektrolyts gelöst sein. Nach der Richtung der Cylinderaxe wirke die elektromotorische Kraft Eins. Durch diese Kraft mögen die Jonen fortgeschoben werden: das Kation mit der Geschwindigkeit U, das Anion mit der Geschwindigkeit V in entgegengesetzter Richtung. Es sei ε die Menge positiver oder negativer Elektricität, welche mit jeder Theilmolekel sich fortschiebt. Der Strom, welcher in diesem Falle erzeugt wird, heisst das Leitungsvermögen des betreffenden Stoffes und wird mit k bezeichnet. Dieser Strom ist gleich $\varepsilon(U+V)\,m$ oder wenn $\varepsilon U = u$, $\varepsilon V = v$ gesetzt wird:

$$k = (u + v)m.$$

$$u + v = \lambda$$

ist dann das specifische molekulare Leitungsvermögen.

---

[1] Wied. Ann. VI. S. 1—145, 1879.

$$\frac{v}{u+v} = n$$

ist die Hittorf'sche Wanderungszahl des Anions. Aus diesen Gleichungen folgt:

$$u = (1-n)\lambda, \quad v = n\lambda.$$

Aus bekanntem λ und n hat Herr F. Kohlrausch die relative Geschwindigkeit der Jonen berechnet.

Die Erscheinungen der Elektrolyse sind verschieden definirt worden, doch müssen wir immer annehmen, dass die Jonen in entgegengesetzter Richtung durch die Lösung wandern, und dass die elektrische Leitungsfähigkeit proportional der Summe der Geschwindigkeiten der Jonen ist, wenn die elektromotorische Kraft constant bleibt. Die Kraft, mit welcher eine Molekel des Jons fortgeschoben wird, sei K. Die Kraft, welche nothwendig ist um eine Molekel des Lösungsmittels mit der Geschwindigkeit Eins vorwärts zu bewegen, sei K_1. Dann ist die Kraft, welche nothwendig ist um eine Molekel des Lösungsmittels mit der Geschwindigkeit v fortzubewegen, gleich $K_1 v$. Dass dies so sein muss, ergibt folgende Überlegung. Wenn die Molekel des Jons mit einer bestimmten Geschwindigkeit wandert, so begegnet sie in der Zeiteinheit einer bestimmten Anzahl von Molekeln, deren jede eine gewisse Molekularkraft auf die wandernde Molekel ausübt, welche letztere zu überwinden hat. Proportional mit der Geschwindigkeit wächst nun die Zahl der zu passirenden Molekeln, in Folge dessen auch die Summe der zu überwindenden Kräfte, d. h. der Widerstand, den die Molekel auf ihrer Wanderung erleidet, ist proportional ihrer Geschwindigkeit. Der Einfachheit halber wollen wir die Molekeln vorläufig als Kugeln betrachten; ferner sei unsere Lösung so verdünnt, dass die Molekeln des gelösten Körpers auf einander keinen Einfluss ausüben können, so dass wir nur jene Kräfte in Betracht zu ziehen haben, welche die Molekeln des Lösungsmittels auf die wandernden Molekeln der Jonen ausüben.

Es bewege sich eine Molekel vom Radius r in der Richtung ox. Das sie umgebende Medium bestehe aus Molekeln vom Radius ρ, und die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit sei a.

Fassen wir nun eine Molekel ins Auge, die in unmittelbarer Berührung mit der wandernden Molekel steht, so wird dieselbe letzterer auszuweichen suchen und zwar auf dem kürzesten Wege, der ihr zur Verfügung steht. Dieser Weg ist die Verbindungsgerade der beiden Mittelpunkte der Molekeln. Ist der Winkel, den dieselbe mit ox einschliesst, gleich φ, die Geschwindigkeit der wandernden Molekel v, so wird der Molekel des Lösungsmittels die Geschwindigkeit $v \cos \varphi$ ertheilt, wobei sie einen Widerstand gleich $K_1 v \cos \varphi$ darbietet. Setzen wir

$$r + \rho = R,$$

so bleibt das Resultat der Rechnung dasselbe, wenn wir annehmen, die wandernde Molekel habe den Radius R, während die übrigen auf Punkte zusammenschrumpfen, natürlich so, dass die Anzahl der Molekeln in der Volumeinheit und die Grösse der Molekularkräfte dieselbe bleibt. Da wir annehmen, dass in der Volumeinheit a Molekeln enthalten sind, so gehen auf die Flächeneinheit $\sqrt[3]{a^2}$. Die Anzahl der Molekeln, welche die wandernde Molekel constant vor sich herzuschieben hat, ist daher gleich

$$2\pi R^2 \sqrt[3]{a^2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \varphi d\varphi,$$

und der Widerstand, den sie dabei zu überwinden hat, ist gleich

$$2\pi R^2 \sqrt[3]{a^2} K_1 v \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \varphi \cos \varphi \, d\varphi = 2\pi R^2 \sqrt[3]{a^2} K_1 v \left[\frac{\sin^2 \varphi}{2}\right]_0^{\frac{\pi}{2}} =$$

$$= \pi R^2 \sqrt[3]{a^2} K_1 v.$$

Es muss also die Kraft, welche der Molekel die Geschwindigkeit v ertheilen soll, gleich sein

$$K = \pi R^2 \sqrt[3]{a^2} K_1 v.$$

Daraus folgt

$$v = \frac{K}{\pi R^2 \sqrt[3]{a^2} K_1}.$$

Da wir nur sehr verdünnte Lösungen in Betracht ziehen, so können wir a für dasselbe Lösungsmittel als constant annehmen, desgleichen K_1. K bleibt ebenfalls constant, wenn die elektromotorische Kraft constant ist. Fassen wir daher unter C sämmtliche Constanten zusammen, so erhalten wir

$$v = \frac{C}{R^2} = \frac{C}{(r+\rho)^2}.$$

Für ein zweites Jon werden wir erhalten

$$v' = \frac{C}{(r'+\rho)^2}.$$

Daraus folgt dann

$$\frac{v}{v'} = \frac{(r'+\rho)^2}{(r+\rho)^2}.$$

Der Quotient $\frac{v}{v'}$ bleibt derselbe, ob wir die absoluten oder die relativen Geschwindigkeiten der Jonen nehmen.

Aus der letzten Formel lässt sich r darstellen. Es ist nämlich

$$r = (r'+\rho)\sqrt{\frac{v'}{v}} - \rho.$$

Gesetzt nun, wir wüssten die Grössen r', ρ, v' und v, so könnten wir auf leichte Weise r berechnen.

Folgende Tabelle enthält die von Herrn F. Kohlrausch berechneten relativen Geschwindigkeiten. [1]

H	$\frac{1}{2}H_2$	J	Br	CN	Cl	K	NH_4	NO_3	ClO_3	$\frac{1}{2}K_2$	$\frac{1}{2}SO_4$	Ag
278	166	53	53	50	49	48	47	46	40	40	40	40
$\frac{1}{2}(NH_4)_2$	$\frac{1}{2}CO_3$	$\frac{1}{2}Ag_2$	Na	F	$\frac{1}{2}Ba$	$\frac{1}{2}Cu$	$\frac{1}{2}Sr$	$\frac{1}{2}Ca$	$\frac{1}{2}Mg$			
37	36	32	31	30	29	29	28	26	23			
$C_2H_3O_2$	$\frac{1}{2}Na_2$	$\frac{1}{2}SO_3$*	Li	$\frac{1}{2}Zn$	$\frac{1}{2}Mg$*	$\frac{1}{2}Zn$*	$\frac{1}{2}Cu$*	$\frac{1}{2}Li_2$				
23	22	22	21	20	14	12	12	11				

Die mit * bezeichneten Werthe ergaben sich aus den Sulfaten von Mg, Zn und Cu.

Für die Radien der Molekeln haben wir schon mehrfache Bestimmungen. Um die Zahlen in üblicher Form anführen zu

[1] Wied. Ann. VI, S. 183, 1879.

können, will ich in obiger Formel für die Radien der Molekeln die entsprechenden Durchmesser einsetzen. Ich erhalte dann die Formel

$$d = (d + \delta)\sqrt{\frac{v'}{v}} - \delta.$$

Die früher angeführten relativen Geschwindigkeiten beziehen sich auf Wasser als Lösungsmittel. Wir müssen daher für δ den Durchmesser der Wassermolekel setzen. Herr O. E. Meyer[1] gibt für die Grösse des Durchmessers einer Wassermolekel den nach Herrn Prof. Loschmidt's Methode aus dem Condensationscoëfficienten berechneten Werth $44 \cdot 10^{-9}$ Cm. an. Leider sind nur noch zwei Gase vorhanden, deren relative Geschwindigkeiten wir kennen, und deren Molekulardurchmesser auf gleiche Weise wie der des Wassers bestimmt wurde. Dieselben sind Cyan mit dem Durchmesser $96 \cdot 10^{-9}$ Ctm. und der Geschwindigkeit 50, ferner Chlor mit dem Durchmesser $96 \cdot 10^{-9}$ Ctm. und der Geschwindigkeit 49.

Nehmen wir die Werthe für Wasser und Chlor als jene gegebenen Grössen an, aus welchen wir alle anderen berechnen, so ist $d' = 96$, $\delta = 44$, $v' = 49$. Setzen wir diese Grössen in unsere Formel ein, so erhalten wir für den Durchmesser einer beliebigen Molekel

$$d = \sqrt{\frac{960\,400}{v}} - 44$$

ausgedrückt in 10^{-9} Ctm. Berechnen wir nach dieser Formel den Molekulardurchmesser der uns zu Gebote stehenden Substanzen, so erhalten wir folgende Tabelle, in der die Molekulardurchmesser vom kleinsten aufsteigend der Reihe nach angeordnet sind.

H	$\frac{1}{2}H_2$	J	Br	CN	Cl	K	NH_4	NO_3	ClO_3	$\frac{1}{2}K_2$	$\frac{1}{2}SO_4$	Ag
15	32	91	91	95	96	97	99	100	111	111	111	111
$\frac{1}{2}(NH_4)_2$	$\frac{1}{2}CO_3$	$\frac{1}{2}Ag_2$	Na	F	$\frac{1}{2}Ba$	$\frac{1}{2}Cu$	$\frac{1}{2}Sr$	$\frac{1}{2}Ca$	$\frac{1}{2}Mg$			
117	119	129	132	135	138	138	141	148	160			
$C_2H_3O_2$	$\frac{1}{2}Na_2$	$\frac{1}{2}SO_4$*	Li	$\frac{1}{2}Zn$	$\frac{1}{2}Mg$*	$\frac{1}{2}Zn$*	$\frac{1}{2}Cu$*	$\frac{1}{2}Li_2$				
160	165	165	170	175	218	239	239	251				

[1] Theorie der Gase, S. 226.

Die mit * bezeichneten Werthe wurden aus der elektrischen Leitungsfähigkeit der Sulfate von Mg, Cu und Zn bestimmt. Die letzte Stelle der Zahlen für die relative Geschwindigkeit sowie für den molekularen Durchmesser ist immer corrigirt. So ist z. B. der Durchmesser der Jodmolekel etwas grösser, der der Brommolekel etwas kleiner als $91 \cdot 10^{-9}$ Ctm.

Vergleicht man obige Werthe mit jenen, welche durch andere Methoden gefunden wurden, so erhält man eine vollkommen befriedigende Übereinstimmung. So erhielt ich für Cyan den Werth 95, während man auf einem anderen Wege wie schon früher angegeben 96 fand. Ferner berechnete Herr v. d. Waals [1] aus der Veränderlichkeit des Ausdehnungscoëfficienten für Wasserstoff den Molekulardurchmesser $14 \cdot 10^{-9}$ Ctm., während meine Rechnung den Werth $14 \cdot 7 . 10^{-9}$ Ctm. ergab.

Aus obiger Tabelle würde folgen, dass die Grössen der Molekeln von einander ziemlich verschieden sind. Am deutlichsten zeigt sich dies, wenn wir die kleinste Molekel, nämlich die einfache Wasserstoffmolekel und die grösste, die Doppelmolekel des Lithiums, vergleichen. Letztere ist in ihrer linearen Ausdehnung ungefähr sechzehnmal grösser als erstere. Dass die Doppelmolekel nicht die Kugelform haben kann, geht aus einem Vergleich zwischen den Werthen der einfachen und der Doppelmolekel irgend eine Substanz hervor. Denn die Radien zweier Kugeln, deren Volumina sich wie 2 : 1 verhalten, müssten dann das Verhältniss $\sqrt[3]{2} : 1$ geben, was bei den gefundenen Werthen durchaus nicht zutrifft. Am widersinnigsten scheint auf den ersten Blick der Umstand zu sein, dass der Durchmesser der Doppelmolekel des Wasserstoffes mehr als das Doppelte von dem der einfachen Molekel sein soll. Doch es ist dieses Ergebniss nur eine natürliche Folge der Gestalt der Doppelmolekel. Da wir früher annahmen, die einfache Molekel sei eine Kugel, so muss auf jeden Fall die Doppelmolekel, da sie aus zwei aneinandergereihten Kugeln besteht, ein in die Länge gestreckter Körper sein, der möglicher Weise sogar eine Einschnürung in seiner Mitte hat. So oft nun die wandernde Doppelmolekel mit ihrer breiten Seite nach vorne zu liegen kommt, muss sie vielmehr

[1] O. E. Meyer, Theorie der Gase, S. 231.

Wassermolekeln vor sich herschieben, da dieselben in diesem Falle nicht so leicht ausweichen können. Ist die Wassermolekel grösser als die wandernde Doppelmolekel, so wird im letztgenannten Falle eine Geschwindigkeit erreicht, welche der Grösse der Wassermolekel, nicht aber der der wandernden Molekel entspricht. Daraus erklärt sich, wesshalb der Werth für die Grösse der Doppelmolekel des Wasserstoffes so unerwartet gross herauskam. Wir dürfen daher nur die für die einfache Molekel gefundenen Werthe als massgebend betrachten.

Ein Vergleich mit dem „natürlichen System der Elemente von Mendelejew" kann wegen der geringen Zahl der Elemente, welche unsere Tabelle enthält, nicht viel Stichhaltiges geben. Doch möchte ich mir erlauben, auf Folgendes hinzuweisen. Jene Elemente, welche in chemischer Beziehung grosse Ähnlichkeit aufweisen, kommen auch ihrer Grösse nach nebeneinander zu stehen. Wir haben nämlich unmittelbar aufeinanderfolgend Jod, Brom, Chlor, ferner Barium, Strontium und Calcium, denen sich unmittelbar das Magnesium anreiht.

Wenn wir einen Körper im flüssigen oder festen Zustande haben, so können wir annehmen, dass die Molekeln unmittelbar nebeneinander zu liegen kommen, dass mithin die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit verkehrt proportional dem Volumen der Molekel ist. Wenn ich nun die Anzahl der Molekeln in der Volumeinheit mit dem Molekulargewichte multiplicire, so müsste ich Zahlen erhalten, die proportional den specifischen Gewichten der betreffenden Körper sind. Desgleichen müsste ich mit den specifischen Gewichten proprotionale Zahlen bekommen, wenn ich das Molekulargewicht durch das Molekularvolumen dividire. Das ist aber im Allgemeinen nicht der Fall; nur wieder bei chemisch nahe verwandten Körpern fand ich es zutreffend, so besonders bei den Elementen Chlor, Brom und Jod.

Dieses merkwürdige Verhalten erklärt sich nur dadurch, dass die Molekeln verschiedener Substanzen verschiedene Anordnungen besitzen müssen, was ja schon aus den verschiedenen Kristallformen der Körper hervorgeht. Es müssen jedoch die oben genannten Beziehungen zwischen Molekulargewicht und specifischem Gewicht ihre Giltigkeit bewahren, wenn die Molekeln verschiedener Körper nach demselben Gesetze angeordnet sind.

Damit ist aber nicht gesagt, dass Körper, bei welchen die genannten Beziehungen bestehen, dieselbe Krystallform haben müssen; denn ich kann ja auf die verschiedenste Art und Weise eine bestimmte Anzahl Molekeln in ein bestimmtes Volumen bringen.

Ohne mich auf irgend eine Hypothese einzulassen, möchte ich doch nicht unterlassen, auf folgende Thatsache hinzuweisen. Nehme ich von der Chlor-, Brom- und Jodmolekel je ein gleich grosses Volumenelement heraus, so verhalten sich deren Gewichte genau wie 1 : 2 : 3. Wenn wir daher der immer mehr um sich greifenden Ansicht, es gebe nur ein einziges Element, und alle anderen Körper, die wir jetzt noch als Elemente ansehen, seien Condensationen des ersteren, beipflichten, so müssen wir annehmen, dass Chlor, Brom und Jod aus denselben Atomgruppen bestehen, nur haben im ersten Fall eine, im zweiten zwei, im dritten drei Gruppen dasselbe Volumen.

Aus der Grösse von H und NH_4 auf die Grösse N zu schliessen und dann weiter aus CN auf C und so fort, dürfte wohl zu gewagt sein.

Es ist nun nicht nothwendig, die Grösse der Wassermolekel zu kennen, sondern überhaupt die Grösse zweier beliebiger Molekeln unserer Tabelle. Es geht dies aus der Formel

$$d = (d' + \delta)\sqrt{\frac{v'}{v}} - \delta$$

hervor; denn aus derselben folgt dann für die Grösse der Wassermolekel

$$\delta = \frac{d'\sqrt{\frac{v'}{v}} - d}{1 - \sqrt{\frac{v'}{v}}},$$

eine Formel, die sich auch so schreiben lässt

$$\delta = \frac{d'\sqrt{v'} - d\sqrt{v}}{\sqrt{v} - \sqrt{v'}}.$$

Diese Formel ermöglicht uns nun, für eine grosse Reihe von Flüssigkeiten die Molekulargrösse zu bestimmen. Haben wir nämlich ein Salz, von dessen Jonen wir die Molekulargrösse

kenen und bestimmen nach Herrn Hittorf's Methode die Wanderungszahl des Anions, ferner die Leitungsfähigkeit dieser Lösung, so können wir nach den bereits früher erwähnten Formeln

$$\frac{v}{u+v} = n,\ u+v = \lambda,\ u = (1-n)\lambda,\ v = n\lambda,$$

u und v berechnen. Wir erhalten dann den Molekulardurchmesser des Lösungsmittels, wenn wir in der Formel

$$\delta = \frac{d'\sqrt{v'} - d\sqrt{v}}{\sqrt{v} - \sqrt{v'}}$$

für v' und v die Werthe u und v einsetzen.

Ein zweiter Weg δ zu bestimmen, wäre folgender. Wir wissen, dass die Leitungsfähigkeit einer Lösung gleich ist

$$L = c\,(v+u),$$

wobei wir L in beliebigem Masse ausdrücken können, da c eine beliebige Constante ist. Für einen zweiten Elektrolyten finden wir

$$L_1 = c\,(v_1 + u_1).$$

Daraus folgt

$$\frac{L}{L_1} = \frac{v+u}{v_1+u_1}.$$

Wenn wir nun die Molekulardurchmesser der vier Jonen, welche wir hier haben, kennen und sie mit d, d' und d'_1 bezeichnen, so köneen wir auch setzen

$$\frac{L}{L_1} = \frac{\frac{1}{(d+\delta)^2} + \frac{1}{(d'+\delta)^2}}{\frac{1}{(d_1+\delta)^2} + \frac{1}{(d_1'+\delta)^2}}.$$

Aus dieser Gleichung liesse sich nun δ berechnen, ohne dass man die Überführungszahlen der Jonen zu kennen braucht. Aus praktischen Gründen dürfte aber die erste Methode empfehlenswerther sein, da man bei der Berechnung des δ auf eine Gleichung sechsten Grades stösst, deren Auflösung sehr langwierig sein würde. Jedoch in dem Falle, dass man zwei Salze wählt, die ein

gemeinsames Jon besitzen, führt auch die letzte Methode leicht zum Ziele, da dann die Gleichung für δ nur vom vierten Grade ist, folglich eine allgemeine Lösung zulässt.

Leider konnte ich Überführungszahlen oder Leitungsfähigkeiten von anderen Lösungen als solchen in Wasser nicht finden. Die Arbeiten, welche in Bezug auf Leitungsfähigkeiten und Überführungszahlen von Lösungen in Alkohol gemacht wurden, konnte ich nicht benützen, da ja der Alkohol nicht für sich, sondern stets mit einem gewissen Wassergehalte auftritt, dessen Einfluss auf keinen Fall vernachlässigt werden kann.

Jedenfalls ist es von Vortheil, von einer möglichst grossen Zahl von Körpern die molekulare Grösse zu bestimmen, was einerseits durch die Bestimmung jetzt noch unbekannter relativer Geschwindigkeiten der Jonen in Wasser, anderseits durch die Ermittelung der Überführungszahlen von Jonen, deren molekulare Grösse wir bereits kennen, in anderen Flüssigkeiten als Wasser ermöglicht würde. Die zuerst genannten Untersuchungen würden dann die molekularen Grössen der Jonen ergeben, die letzteren die molekularen Grössen der als Lösungsmittel benützten Flüssigkeiten.

Notiz über die Zerlegung der elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente in ihre Potentialdifferenzen.[1]

Von Dr. **James Moser.**

(Aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der Wiener Universität.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1887.)

Ich beehre mich mitzutheilen, dass ich die elektromotorische Kraft galvanischer Elemente experimentell in ihre Summanden zerlegen konnte. Diese Summanden sind die Potentialdifferenzen an den Grenzflächen der Elektrolyte. Ich konnte diese Summanden einzeln beobachten und ihre berechnete Summe fand ich in Übereinstimmung mit der gemessenen elektromotorischen Gesammtkraft des Elementes.

Im Anschluss an die Experimentaluntersuchungen des Herrn Gabriel Lippmann von 1875 über Quecksilberelektroden einerseits und andererseits an die von C. F. Varley von 1870 über die condensatorischen Wirkungen an Elektrodenflächen hat Herr v. Helmholtz den Satz ausgesprochen, „dass, wenn eine schnell abtropfende und übrigens isolirte Quecksilbermasse durch die tropfende Spitze mit einem Elektrolyten in Berührung ist, das Quecksilber und der Elektrolyt kein verschiedenes Potential haben können.“ Herr W. Ostwald macht in seinem Lehrbuche der allgemeinen Chemie, II. 489, auf diese Tropfelektroden aufmerksam und benützt sie bereits als ein Mittel zur Bestimmung von Potentialdifferenzen.

Mich interessirten diese Tropfelektroden zunächst deshalb, weil ich in ihnen ein Mittel erblickte, Sitz und Grösse der treiben-

[1] Akadem. Anzeiger Nr. XIX.

den Kräfte beim Concentrationsstrom zu bestimmen. Bei diesen Strömen, über welche ich zuletzt vor einem Jahr und zwei Jahren der kaiserlichen Akademie Mittheilung machte, ist die Metallcontactkraft ganz ausgeschlossen.

Ich fand die elektromotorische Kraft einer Kette

Zn | verdünntes $ZnCl_2$ | concentrirtes $ZnCl_2$ | Zn = 0·15 Volt

Dann bestimmte ich mittelst Tropfelektrode, indem ich die absoluten Werthe der Kräfte an den Grenzflächen mit v, f, c bezeichne

$$\left.\begin{aligned} v &= 1{\cdot}10 \text{ Volt} \\ c &= 0{\cdot}98 \text{ Volt} \\ f + c &= 0{\cdot}95 \text{ Volt} \end{aligned}\right\} \text{ vom Metall zur Flüssigkeit.}$$

Der Kraft an der Anode 1·10 wirkt also erstens die Kraft an der Kathode 0·68 und ferner die Kraft an der Grenze der verdünnten und concentrirten Lösung 0·27, im Ganzen 0·95 entgegen, so dass die resultirende Summe 0·15 ist, was mit der Beobachtung stimmt.

Jetzt stellte ich ein Daniell'sches Element aus drei Gläsern und Hebern zusammen und fand mittelst Tropfelektrode

$$\left.\begin{aligned} &Zn \mid ZnSO_4 && = 198 \\ &Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 && = 232 \\ &Cu \mid CuSO_4 && = 40 \end{aligned}\right\} \text{ vom Metall zur Flüssigkeit.}$$

Hieraus folgt die Totalkraft = 232 — 40 = 192, was wiederum mit der directen Beobachtung 1 Dan = 192 genau stimmt.

Ebenso ergab sich beim Latimer-Clark-Element

$$Zn \mid ZnSO_4 = 183 \text{ vom Metall zur Flüssigkeit,}$$

$$Hg \mid HgSO_4 \mid ZnSO_4 = 62 \text{ von der Flüssigkeit zum Metall!}$$

Hier addirt sich 183 + 62 = 245 (= 1·43 Volt), was mit der directen Beobachtung wieder genau übereinstimmt.

Diese exacte Übereinstimmung der berechneten Summe mit der Beobachtung lässt für die Contactkraft der Metalle untereinander keinen Spielraum mehr übrig.

Untersuchungen über Papaverin.

(V. Abhandlung.)

Von Dr. **Guido Goldschmiedt.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1887.)

Der Wunsch, die in meiner III. Abhandlung[1] gleichen Namens kurz beschriebene Dimethoxylcinchoninsäure eingehender zu studiren, veranlasste mich, neue Oxydationsversuche mit Papaverin auszuführen, um ein Verfahren ausfindig zu machen, nach welchem die Ausbeute an diesem interessanten Spaltungsproducte eine bessere würde, als dies bei den bisher eingehaltenen Versuchsbedingungen, die immer nur sehr geringe Mengen davon ergeben hatten, der Fall gewesen ist.

Zu diesen Versuchen kam eine neue Sendung des Alkaloids zur Anwendung, die ich nicht selbst gereinigt hatte, sondern die auf meinen Wunsch in der Fabrik von Merck nach dem von mir selbst früher verwendeten Verfahren von den Begleitern befreit worden ist. Das Präparat zeigte alle Kriterien vollkommener Reinheit und eine Analyse führte zu den von der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ geforderten Procentzahlen.

0·2420 Grm. Substanz gaben 0·6259 Grm. Kohlensäure und 0·1413 Grm. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4$
C	70·53	70·78
H	6·49	6·21

Ich habe dies neuerdings für diese frisch bezogene Quantität des Alkaloids zu constatiren Anlass genommen, weil Hesse[2]

[1] Monatshefte f. Chem. VI, Seite 964.

[2] Fehling's Handwörterbuch.

meint, es müsse bei jedesmaliger Darstellung von Papaverin aus Opium erst besonders durch eine Analyse festgestellt werden, ob das erhaltene Product Papaverin, sein „angebliches Pseudopapaverin" oder ein Gemenge Beider sei. Dem gegenüber steht also fest, dass auch bei dieser, in der Merck'schen Fabrik ausgeführten Darstellung der absolut reinen Base nur Papaverin von der Zusammensetzung $C_{20}H_{21}NO_4$ erhalten worden ist.

Seither hat übrigens auch Plugge,[1] der Papaverin nach einer neuen, von ihm ersonnenen Methode dargestellt, respective von den anderen Opiumalkaloiden getrennt hat, bei zahlreichen Analysen der Base, des salzsauren Salzes und des Platindoppelsalzes die von mir vertheidigte Formel bestätigt gefunden und dasselbe gilt von einem Präparate, das ihm von de Vriy zur Verfügung gestellt worden war, ein Umstand, der eine weitere erfreuliche Bestätigung meiner Behauptung ist.

---

52 Grm. Papaverinchlorhydrat wurden in zwei Partien in folgender Weise oxydirt: 26 Grm. des Salzes wurden in $1^3/_4$ Liter Wasser gelöst und mit 100 Grm. übermangansaurem Kalium in 5 Liter Wasser successive versetzt. Die Temperatur wird bei circa 50° erhalten und von Zeit zu Zeit so viel Salzsäure tropfenweise zugesetzt, dass die Lösung neutral bleibt. Nachdem vollkommene Entfärbung eingetreten ist, wird von ausgeschiedenen Manganoxyden filtrirt, das wässerige Filtrat mit Salzsäure angesäuert und zehnmal mit Äther ausgeschüttelt. Dieser hinterlässt einen geringen krystallinischen Rückstand, der mit etwas brauner Schmiere durchtränkt ist. Er besteht aus Oxalsäure, Hemipinsäure, sehr geringen Mengen Veratrumsäure, enthält ausserdem aber eine, in verdünntem Alkohol schwerer als die genannten, lösliche Säure, deren Schmelzpunkt über 300° liegt, die aber bezüglich ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften nicht untersucht werden konnte, da nur etwa Ein Centigramm davon zur Verfügung stand.

---

[1] Archiv der Pharmacie. XXV. Bd. Heft 10.

Der Braunsteinniederschlag wurde nun in Wasser suspendirt und mit gasförmiger, schwefliger Säure in Lösung gebracht; es bleibt eine ziemlich grosse Menge eines gelben Niederschlages ungelöst, der abfiltrirt und mit heisser, stark verdünnter Salzsäure ausgezogen wird. Diese nimmt ziemlich viel auf und nach dem Erkalten krystallisirt eine gelb gefärbte Verbindung in Nadeln aus, die als salzsaures Papaveraldin leicht erkannt wurde. Nach dem Eindampfen und abermaligen Erkalten der Mutterlaugen wurde hievon noch eine Fraction erhalten, die aber, wie sich später herausstellte, mit der, dem salzsauren Papaveraldin sehr ähnlich sehenden, Salzsäureverbindung der Dimethoxylcinchoninsäure vermischt war, die auch noch im reinen Zustande als dritter Anschuss erhalten wurde. Die Trennung der beiden Substanzen macht keine Schwierigkeit. Es wurden so etwa 10 Grm. Papaveraldin und 6 Grm. Dimethoxylcinchoninsäure gewonnen, eine Ausbeute, welche zwar keine glänzende, aber in Bezug auf Dimethoxylcinchoninsäure eine bedeutend bessere ist, als es bei den früheren Oxydationsverfahren der Fall gewesen ist. Es konnten nun einige Versuche zur näheren Charakterisirung dieser Substanz unternommen werden.

Die Salzsäure hatte nicht den ganzen aus dem Braunstein abgeschiedenen Niederschlag gelöst, es blieb eine voluminöse, schwach braungelb gefärbte, krystallinische, stickstoffhältige Substanz zurück, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Ligroin, Toluol, Xylol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, selbst bei Siedehitze, sehr schwer löslich ist. Durch relativ sehr grosse Mengen Alkohol konnte sie bei Siedehitze in Lösung gebracht werden und sie schied sich beim Erkalten in Gestalt sehr feiner, kaum gefärbter Nadeln aus, die sich zu kleinen, kugelförmigen Aggregaten gruppiren und am Filter einen voluminösen dichten Filz bilden. Die Substanz schmilzt über 320°, lässt sich unzersetzt sublimiren, wobei sie in feinen, zarten, blendend weissen Nädelchen erhalten wird. Von Kalilauge und Ammoniak wird sie in der Kälte nur bei Anwendung concentrirter Lösungen und nach sehr langem Stehen gelöst, hingegen genügt kurzes Erwärmen am Wasserbade, um sie vollständig in Lösung zu bringen. Durch Säurezusatz wird aber der Körper nicht wieder gefällt. Kohlensaures Natrium

löst die neue Verbindung nicht auf; concentrirte Schwefelsäure nimmt sie leicht mit schön dunkelgelber Farbe auf; Wasser fällt sie unverändert wieder aus; selbst wenn die Lösung einige Zeit im Wasserbade erwärmt worden war, wird beim Verdünnen noch ein Theil abgeschieden. Heisser Eisessig ist ein Lösungsmittel, welches viel von der neuen Substanz aufzunehmen vermag. In kochendem Wasser ist sie in sehr geringer Menge löslich, die Lösung reagirt neutral und scheidet beim Erkalten kleine Nädelchen aus; sie fluorescirt nicht, während die alkoholische Lösung starke, blaue Fluorescenz zeigt.

Die Analysen dieses Körpers, dessen Bildung in kleiner Menge ich schon früher einmal bei der Oxydation von Papaverin in schwefelsaurer Lösung beobachtet hatte, führten zur Formel $C_{10}H_9NO_4$.

I. 0·2157 Grm. Substanz gaben 0·4549 Grm. Kohlensäure und 0·0931 Grm. Wasser.

II. 0·2243 Grm. Substanz gaben 0·4743 Grm. Kohlensäure und 0·0917 Grm. Wasser.

III. 0·2475 Grm. Substanz gaben 0·5187 Grm. Kohlensäure und 0·0997 Grm. Wasser.

IV. 0·4021 Grm. Substanz gaben bei $B=752·2$ und $t=25°$ $V=25$ CC. Stickstoff.

In 100 Theilen

	Gefunden				Berechnet für $C_{10}H_9NO_4$
	I.	II.	III.	IV.	
C	57·51	57·66	57·69	—	57·97
H	4·79	4·54	4·46	—	4·34
N	—	—	—	7·01	6·76

Diese Substanz hat ein eigenthümliches Verhalten; wie bereits erwähnt, löst sie sich nicht in verdünnten Mineralsäuren, sie hat daher keine basischen Eigenschaften und auch die Säurenatur ist äusserst wenig ausgesprochen, da sie ja von Ammoniak und Kalilauge nicht ohne Weiteres aufgenommen wird. Erwärmt man mit Kalilauge am Wasserbade, so erfolgt zwar sehr leicht Auflösung, durch Säurezusatz wird aber die ursprüngliche Sub-

stanz nicht wieder gefällt und beim Kochen der alkalischen Flüssigkeit entweicht Ammoniak. Aus der angesäuerten Flüssigkeit kann durch Äther eine schön krystallisirende Säure ausgeschüttelt werden, die alle Eigenschaften der Hemipinsäure zeigt. Durch einen Versuch mit gewogenen Mengen wurde der Verlauf dieser Zersetzung quantitativ verfolgt. 0·6950 Grm. Substanz wurden in einem Kölbchen mit Kalilauge versetzt und die Flüssigkeit destillirt. Das Destillat wurde in einem mit verdünnter Salzsäure beschickten Peligot'schen Absorptionsapparate aufgefangen. Nachdem der grösste Theil der Flüssigkeit übergegangen war, wurde mit Wasser verdünnt und nochmals destillirt und diese Operation noch ein drittesmal wiederholt. Die vereinigten Destillate wurden in einer Platinschale eingedampft und der Rückstand nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Die Menge des gebildeten salzsauren Salzes betrug 0·1438 Grm. Um sicherzustellen, dass es wirklich Salmiak war, wurde es in das Platindoppelsalz überführt.

0·3127 Grm. Platindoppelsalz gaben beim Glühen 0·1368 Grm. Platin.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $2(NH_4Cl)+PtCl_4$
Pt.....	43·75	43·89

Es geht hieraus hervor, dass die bei der Zersetzung der neuen Verbindung mit Kalilauge entstehende flüchtige Base thatsächlich reines Ammoniak ist.

Der alkalische Rückstand der Destillation wurde nun mit Salzsäure sauer gemacht und sechsmal mit dem gleichen Volumen Äther ausgeschüttelt. Der krystallinische Destillationsrückstand des Ätherauszuges wurde mit Alkohol in eine gewogene Platinschale gespült und nach dem Trocknen bei 100°, gewogen. Er betrug 0·7586 Grm. Diese Substanz hat alle Eigenschaften der Hemipinsäure, sie lässt sich sublimiren, ihr Blei-, Silber- und Eisensalz zeigen das bekannte Verhalten. Der Schmelzpunkt der Substanz, wie sie durch Äther extrahirt worden war, wurde, ohne dass eine weitere Reinigung vorgenommen worden wäre,

bei 179—180° [1] beobachtet; die Verflüssigung erfolgt unter Aufschäumen. Bei längerem Erhitzen auf die Temperatur des Schmelzpunktes bildet sich das bei 166—167° schmelzende Anhydrid. Ausserdem wurde auch noch durch eine Analyse der nicht weiter gereinigten Substanz festgestellt, dass der vorliegende Körper reine Hemipinsäure ist.

0·2546 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4959 Grm. Kohlensäure und 0·1005 Grm. Wasser.

---

[1] In einer vor Kurzem veröffentlichten sehr interessanten Arbeit: „Über die Berberisalkaloide" (Archiv der Pharmacie, Bd. CCXXV. Heft 4, Seite 168) theilt E. Schmidt mit, dass er als Oxydationsproduct des Berberins eine Säure erhalten habe, die in allen ihren Eigenschaften und auch in jenen der Derivate die vollkommenste Übereinstimmung mit der Hemipinsäure aus Narcotin, beziehungsweise ihren Derivaten zeigt, sich aber durch einen erheblich tiefer liegenden Schmelzpunkt (161—162° statt 180 bis 181°) von dieser unterscheidet. Um sich Sicherheit über Verschiedenheit oder Identität der beiden Säuren verschiedener Provenienz zu verschaffen, hat Schmidt sich selbst Hemipinsäure aus Narcotin dargestellt und hat im Gegensatze zu den bisherigen Beobachtern auch für diese den tiefer liegenden Schmelzpunkt gefunden, so dass er zu dem Schlusse kömmt, die beiden Säuren seien identisch. Es ist feststehend, dass die von mir aus Papaverin erhaltene Hemipinsäure mit jener aus Narcotin und somit auch mit jener aus Berberin identisch ist. Was nun den Schmelzpunkt der Hemipinsäure betrifft, so kann ich nicht umhin, zu betonen, dass ich bei den sehr zahlreichen Schmelzpunktbestimmungen, die ich von derselben im Laufe der letzten Jahre zu machen Gelegenheit hatte, nie einen so niederen beobachtet habe, wie ihn Schmidt gefunden. Selbst nicht ganz reine Säure, wie ich sie oft in Händen hatte, schmilzt über 170° und verräth ihre Unreinheit schon dadurch, dass ein Aufschäumen erst bei weiterem Erhitzen der bereits flüssig gewordenen Probe zu bemerken ist, während das reine Präparat im Momente des Schmelzens unter Aufschäumen Wasser abgibt. Dass der Schmelzpunkt der Hemipinsäure übrigens innerhalb enger Grenzen abhängig ist von der Schnelligkeit des Erhitzens bei der Bestimmung, darauf hat bereits Wegscheider (Monatshefte III, 351) aufmerksam gemacht und ich selbst habe es (Monatshefte, VI, 380) bestätigt. Ich möchte daher doch glauben, dass Schmidt's Säure nicht rein gewesen ist, und dies um so mehr, als er von einem Aufschäumen während des Schmelzens nichts erwähnt und halte den Schmelzpunkt 180—181° für reine bei 100° getrocknete Hemipinsäure fest. Ich befinde mich hierin in Übereinstimmung mit den Erfahrungen von Wegscheider und Liebermann, die erst in letzter Zeit sich mit der Hemipinsäure beschäftigt haben.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6$
C	53·12	53·10
H	4·38	4·42

Die Zersetzung der neuen stickstoffhältigen Substanz erfolgt also, wie aus nachstehender Zusammenstellung hervorgeht, glatt und quantitativ nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_9NO_4 + 2H_2O = C_{10}H_{10}O_6 + NH_3;$$

denn hienach hätten aus 0·6950 Grm. Substanz der Theorie nach entstehen sollen: Hemipinsäure 0·7518 Grm. und Ammoniak 0·0570 Grm., während gefunden wurden: Hemipinsäure 0·7390 Grm. und Ammoniak 0·0562 Grm.

Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass die beschriebene neue Substanz ein Abkömmling der Hemipinsäure ist und aus Einem Moleküle dieser und Einem Moleküle Ammoniak durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser entstanden gedacht werden kann. Sie ist gewiss nicht ein directes Oxydationsproduct des Papaverins, sondern entsteht in Folge eines secundären Processes aus Ammoniak und dem aromatischen Reste des Alkaloids, an welchem noch Ein Kohlenstoffatom des mit diesem verknüpften Chinolinrestes hängt, in einem nicht ermittelten Stadium der Oxydation.

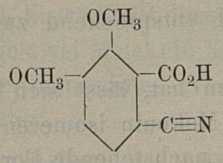
In der neuesten Literatur finden sich nun zwei Körper der Zusammensetzung $C_{10}H_9NO_4$ beschrieben, welche Beide von C. Liebermann[1] aus Opiansäure und Hydroxylamin unter abweichenden Umständen dargestellt worden sind und beide mit Kalilauge sich in Hemipinsäure und Ammoniak in gleicher Weise, wie die von mir entdeckte Verbindung zerlegen. Beide Liebermann'schen Substanzen sind gewiss verschieden von der vorstehend beschriebenen, was schon durch den Schmelzpunkt allein erwiesen ist, welcher für meinen Körper über 320°, für die Liebermann'schen bei 228—230°, respective 114—115° liegt. Im Übrigen zeigt die neue Substanz, abgesehen von der gleichen Art der Umsetzung mit Kali, auch noch andere sehr ähnliche Eigenschaften wie der höher schmelzende Liebermann'sche

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch. XIX, Seite 2278 u. 2923.

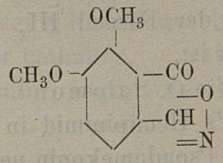
Körper, der, da er auch durch Erhitzen von hemipinsaurem Ammoniak erhalten werden konnte, als Hemipinimid aufgefasst wird. Dies gilt von den Löslichkeitsverhältnissen, der Sublimirbarkeit, der Fluorescenz. In Einem Punkte fand ich aber das Verhalten verschieden. Während Liebermann's Hemipinimid, mit alkoholischer Kalilauge verrieben, sich zuerst darin löst, um dann wieder als Hemipinimidkalium abgeschieden zu werden, das, durch Alkohol vom überschüssigen Kalihydrat befreit, in Wasser löslich ist und mit salpetersaurem Silber sich zu Hemipinimidsilber umsetzt, zeigt meine Verbindung bei gleicher Behandlung folgendes Verhalten: Mit kaltem alkoholischem Kalihydrat verrieben, verflüssigt sie sich nicht; es ist aber an der Veränderung des Aussehens doch zu erkennen, dass eine Kaliumverbindung sich gebildet hat; diese wurde abfiltrirt und mit kaltem absolutem Alkohol so lange gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirte. Der Niederschlag wird nun mit kaltem Wasser übergossen, welches aber sofort stark alkalische Reaction annimmt, während der ursprüngliche Körper $C_{10}H_9NO_4$, wie durch den Schmelzpunkt constatirt wurde, sich wieder abscheidet. Die Kaliumverbindung meiner Substanz ist demnach viel weniger beständig als die des Liebermann'schen Hemipinimids.

Für eine aus Opiansäure und Hydroxylamin gebildete Verbindung $C_{10}H_9NO_4$, welche durch Wasseraufnahme in Hemipinsäure übergeht, kommen nach Liebermann[1] folgende vier Constitutionsformeln in Betracht.

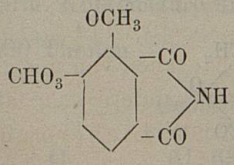
I.



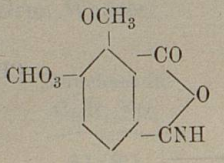
II.



III.

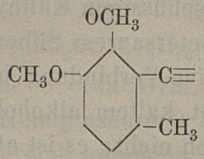


IV.



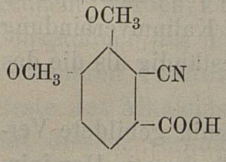
[1] L. c.

Dem Liebermann'schen Opianoxymsäureanhydrid kommt höchst wahrscheinlich die Formel II, seinem Hemipinimid III oder IV zu, wobei übrigens IV mehr Wahrscheinlichkeit haben dürfte. Für das Hemipinisoimid, wie ich meinen neuen Körper vorläufig nennen will, welches nicht aus Opiansäure und Hydroxylamin dargestellt worden ist, sondern das aus einem aromatischen Reste von nachstehend ausgedrückter Constitution während

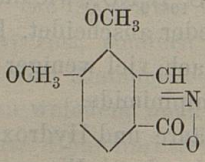


einer Oxydation entsteht, bei welcher auch Ammoniak gebildet wird, sind wegen der Ungleichwerthigkeit der beiden mit dem Benzolreste verknüpften Kohlenstoffatome noch nachstehende Isomeriefälle zu berücksichtigen:

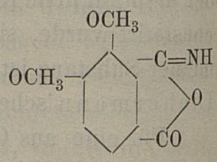
V.



VI.

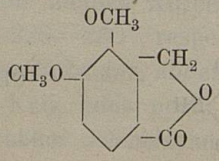


VII.



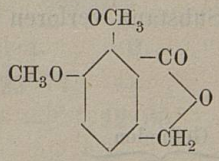
Formel I und V entfallen, da die ihnen entsprechenden Substanzen Säuren sind und dem Hemipinisoimid saure Eigenschaften abgehen. Wenn nun Opianoxymsäureanhydrid II, Hemipinimid IV ist, so bleibt für Hemipinisoimid zu entscheiden, ob es der Formel III, VI oder VII entsprechend zusammengesetzt ist.

Wie O. Salomon[1] nachgewiesen hat, lässt sich Liebermann's Hemipinimid in einen dem Mekonin isomeren Körper, den er Pseudomekonin nennt und der nachstehende Formel hat



[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch. XX, S. 883.

überführen; wenn es gelänge, das Hemipinisoimid in gleicher Weise auf Mekonin



zurückzuführen, dann wäre für Ersteres wohl die der Formel VII entsprechende Constitution die wahrscheinlichste, die der Formel III correspondirende nicht ausgeschlossen.

Ich habe in dieser Richtung mit dem geringen, mir noch zur Disposition stehenden Materiale, nicht ganz 1 Grm., einen Versuch gemacht, der aber die Frage nicht zu entscheiden vermochte. Während nämlich nach Salomon Lösung erfolgt, wenn man 5 Theile Hemipinimid mit 9 Theilen Zinn und concentrirter Salzsäure kocht, habe ich unter Anwendung der doppelten Menge Zinns bei anhaltendem Kochen bis zur völligen Lösung des Zinns, höchstens Ein Drittel der angewandten Substanz in Lösung gebracht. Der Versuch soll demnächst wiederholt werden, sobald ich mir wieder Materiale beschafft haben werde.

Zur Kenntniss der Dimethoxylcinchoninsäure.

Diese Säure, welche bereits in der III. Abhandlung kurz beschrieben worden ist, wurde nun, soweit es das vorhandene Materiale gestattete, etwas eingehender untersucht. Wie bereits mitgetheilt, krystallisirt dieselbe aus Wasser in kleinen gelblichen Nadeln, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

An der neuerdings erhaltenen Substanz wurde dies nochmals bestätigt.

0·2012 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4547 Grm. Kohlensäure und 0·0852 Grm. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_4$
C	61·63	61·80
H	4·71	4·72

I. 0·2343 Grm. Substanz verloren bei 100° 0·0309 Grm. Wasser.

II. 0·8526 Grm. Substanz verloren bei 100° 0·1045 Grm. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_4+2H_2O$
	I.	II.	
H_2O....	13·19	13·43	13·37

Die Säure schmilzt bei 205° unter stürmischer Kohlensäureentbindung. Mit Eisenchlorid färbt sie sich unter schwacher Trübung gelbroth, sie reagirt aber nicht mit Eisensulfat, wie auch zu erwarten war, da nach einer von Skraup [1] gemachten Zusammenstellung, in der Pyridin- und Chinolinreihe erfahrungsgemäss nur solche Säuren mit Eisenvitriol eine Farbenreaction liefern, bei welchen die Carboxylgruppe in der α-Stellung zum Stickstoff sich befindet. Die Salze dieser Säure, wie sie durch Umsetzung des Ammonsalzes mit Chlorbarium, Chlorcalcium, essigsaurem Kupfer, salpetersaurem Silber erhalten werden, sind voluminöse, gelatinöse Niederschläge, die sich schwer filtriren und auswaschen lassen, die auch nach längerem Erwärmen oder Kochen in der Flüssigkeit nicht krystallinisch werden. Es musste deshalb von der Analyse derselben abgesehen werden.

Chlorhydrat. Wird die freie Säure in heisser, verdünnter, aber überschüssiger Salzsäure gelöst, so scheidet sich die Salzsäureverbindung beim Erkalten in schönen, seideglänzenden, dünnen Nadeln ab. Werden dieselben abfiltrirt, so zeigt sich die Verbindung lufttrocken bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig, sie zersetzt sich aber sofort, wenn sie mit kaltem Wasser übergossen wird; auch bei höherer Temperatur gibt sie nicht nur Wasser, sondern auch Salzsäure ab, und wenn das Erhitzen lange genug fortgesetzt wird, bleibt schliesslich reine Dimethoxylcinchoninsäure zurück.

I. 0·6287 Grm. Substanz verloren bei 130° auf Gewichtsconstanz erhitzt 0·1430 Grm. an Gewicht.

II. 0·3231 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0·1609 Grm. Chlorsilber.

---

[1] Monatshefte f. Chem. VII, S. 210.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_4HCl+2H_2O$
	I.	II.	
$HCl+2H_2O$	22·77	—	23·70
HCl	—	12·66	11·94

Platinchloriddoppelsalz. Wenn man eine Lösung von Dimethoxylcinchoninsäure in überschüssiger Salzsäure mit Platinchlorid versetzt, so entsteht keine Fällung; wenn man dann die Flüssigkeit ziemlich stark eindampft, so scheiden sich hellgelb gefärbte, zu Büscheln vereinigte Nadeln des Doppelsalzes aus. Es ist aber sehr schwer, dasselbe in reinem Zustande zu erhalten, da es einerseits ziemlich leicht löslich, andererseits leicht zersetzlich ist; wäscht man nämlich mit Salzsäure, zur Entfernung überschüssigen Platinchlorides, so erhält man bei den Analysen zu hohen Kohlenstoff, zu kleine Platinmengen; wenn das Waschen nicht so lange fortgesetzt wird, so findet man wieder zu viel Platin. So habe ich bei mehreren Analysen, für Platin, an dem bei 105° getrockneten Doppelsalze, Zahlen erhalten, die zwischen folgenden Grenzwerthen lagen: 20·10% und 24·17%, während das reine wasserfreie Salz 22·24% Platin enthalten soll. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass man eine reine Verbindung erzielen würde, wenn man mit grösseren Quantitäten zu arbeiten in der Lage wäre.

Erhitzen über den Schmelzpunkt.

0·7363 Grm. bei 105° getrockneter Säure wurden in einer Eprouvette im Ölbade auf 210° erhitzt; als die stürmische Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde aus dem Bade entfernt und der dunkel gefärbte, dickflüssige Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst, worin er sich bis auf einen kleinen Rest in der Kälte leicht löste. Die in einem Geissler'schen Kohlensäureapparate absorbirte Kohlensäure betrug 0·1194 Grm.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für CO_2 in $C_{12}H_{11}NO_4$
CO_2	16·21	18·88

Die Salzsäurelösung des Rückstandes wurde, da sie dunkelgelb gefärbt war, mit Thierkohle gekocht und das Filtrat mit Platinchlorid versetzt, wobei sich ein in kleinen, hell orangegelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz ausschied. Wie die Analyse desselben beweist, ist es das Platinchloriddoppelsalz des Dimethoxylchinolins, welches ich bereits beschrieben habe.[1]

0·3500 Grm. bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·0859 Grm. Platin.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$
Pt.....	24·54	24·69

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure.

Dimethoxylcinchoninsäure wurde durch zwei Stunden am aufsteigenden Kühler mit concentrirter überschüssiger Jodwasserstoffsäure gekocht, dann der beim Erkalten ausgeschiedene gelbe Niederschlag und die Flüssigkeit in eine Glasschale gespült und diese bis zur vollständigen Vertreibung des Jods, unter zeitweisem Zusatz von Wasser, im Dampfbade erhitzt. Der Rückstand wurde in kohlensaurem Natrium gelöst, worin er übrigens nicht allzu leicht löslich ist; die Lösung ist braun, mit einem Stich ins Grüne gefärbt. Durch Salzsäure wird der Niederschlag wieder ausgefällt und dann mit Wasser gewaschen, bis keine Salzsäure mehr nachweisbar ist. Er stellt so ein hellgelbes, in Wasser beinahe unlösliches Pulver dar, das keine deutliche krystallinische Structur hat. Wie die Analyse beweist, sind durch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure beide Methyle der Dimethoxylcinchoninsäure abgespalten worden; die neue Substanz ist eine Dioxycinchoninsäure.

0·2251 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·4769 Grm. Kohlensäure und 0·0669 Grm. Wasser.

---

[1] Monatshefte f. Chem., VII, S. 494.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_4$
C	57·78	58·05
H	3·30	3·41

Mit Eisenchlorid gibt die Säure eine violette Färbung, mit Eisensulfat eine gelbrothe, was im Widerspruche steht mit der angeführten, von Skraup beobachteten Regelmässigkeit. Die neue Substanz schmilzt bei 221° unter lebhafter Gasentwicklung. Sie hat die Eigenschaft, in allen ihren Verbindungen gelb gefärbt zu sein; so sind die Salze des Ammoniums, Natriums, Kaliums intensiv gelb gefärbte krystallinische, während die durch Umsetzung des Ammonsalzes mit schwermetallischen Salzen erhaltenen, durchwegs gelbe, gelatinöse Niederschläge sind, die auch beim Erwärmen nicht krystallinisch werden. Das Calcium- und Bariumsalz lässt sich gut filtriren und stellt, nach dem Trocknen, ein gelbes amorphes Pulver dar; das gelbe flockige Kupfersalz ist sehr voluminös und trocknet zu einer beinahe schwarzen Masse ein.

Die Eigenschaft, gelbe Verbindungen zu liefern, hat die Dioxycinchoninsäure gemein mit der ihr nahestehenden Oxycinchoninsäure, die Weidel[1] aus β-Sulfocinchoninsäure durch Schmelzen mit Kali erhalten und als β-Oxycinchoninsäure beschrieben hat, die gleichzeitig von Skraup[2] durch Abspaltung der Methylgruppe von der Chininsäure dargestellt und eben wegen der Eigenschaft, gelbe Verbindungen zu liefern, Xanthochinsäure genannt worden ist. Auch sonst hat die Dioxycinchoninsäure in den Löslichkeitsverhältnissen viel Ähnlichkeit mit der genannten Säure; auch sind die Salze beider Säuren sehr schwer löslich. Das Ammonsalz, das die wässerige Lösung dunkelbraun färbt, zersetzt sich beim Erwärmen derselben und die unveränderte Säure fällt aus. Die Chlorverbindung der Dioxycinchoninsäure, die ebenfalls ziemlich schwer löslich ist, stellt schöne, glänzende Nadeln dar, die grüngelb gefärbt sind.

---

[1] Monatshefte f. Chem., II, S. 571.

[2] Monatshefte f. Chem., II, S. 601.

Die Verbindung zersetzt sich sofort, wenn sie mit Wasser übergossen wird.

Eine ausführlichere Beschreibung dieser Säure und ihrer Derivate soll in einer nächsten Abhandlung gegeben werden.

Zur Kenntniss des Dimethoxylchinolins.

In einer vorausgegangenen Abhandlung [1] habe ich mitgetheilt, dass sich Papaveraldin durch sehr kurze Einwirkung wasserhältigen, geschmolzenen Ätzkalis glattauf in Veratrumsäure und Dimethoxylchinolin spalten lässt. In vorliegender Arbeit habe ich nun nachgewiesen, dass, wie zu erwarten war, dasselbe Dimethoxylchinolin auch beim Erhitzen der Dimethoxylcinchoninsäure entstehe. In beiden Fällen wurde nur das Platin-doppelsalz dieser neuen Base dargestellt und analysirt. Ich habe nun eine etwas grössere, immerhin aber nicht grosse Quantität derselben dargestellt, um noch einige ihrer Derivate zu studiren. Ich habe bei dieser Gelegenheit auch versucht, die Spaltung des Papaveraldins durch stundenlanges Kochen desselben mit concentrirtem alkoholischem Kali zu bewirken, ein Ziel, welches nicht erreicht wurde, indem eine merkbare Einwirkung auf diese Weise nicht stattfindet, so dass ich wieder zu dem früheren Verfahren des Eintragens in geschmolzenes Kali zurückgekehrt bin.

Bekanntlich haben Königs und Nef [2] vor Kurzem die Thatsache constatirt, dass die von ihnen entdeckten *Py*-3-Phenolchinoline in der Kalischmelze nicht in ähnlicher Weise gespalten werden, wie ich es mit dem Papaverin und Papaveraldin als besonders leicht durchführbar fand, die ja Derivate desselben Phenylchinolins sind. Es ist dies in der That ein auffallendes Verhalten, wenn auch möglicherweise der grösseren Anzahl von Seitenketten im aromatischen Kerne des Papaverins und Papaveraldins, ein solcher Einfluss zugeschrieben werden könnte. Immerhin, und darin scheinen die genannten Herren meine Auffassung zu theilen, ist die von ihnen entdeckte interessante Thatsache, gegenüber den zahlreichen Argumenten, die ich zur Stütze der von mir aufgestellten Papaverinformel beigebracht habe,

[1] Monatshefte f. Chem., VII, S. 493.

[2] Ber. d. d. chem. Ges., XX, S. 622.

nicht im Stande, diese Formel irgendwie zweifelhaft zu machen. Die unbestreitbare Thatsache, dass dem Papaverin eine der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ entsprechende Zusammensetzung zukömmt, lässt sich mit dem ebenfalls sichergestellten Factum, dass bei der Oxydation des Papaverins Hemipinsäure entsteht, nur unter Zugrundelegung der genannten Constitutionsformel vereinbaren. In meiner nächsten Publication sollen übrigens die Resultate von Versuchen mitgetheilt werden, die ich auszuführen im Begriffe bin und die zum Zwecke haben, direct aus Papaverin das ihm zu Grunde liegende, durch die Untersuchungen von Königs und Nef[1] bekannt gewordene γ-Phenylchinolin darzustellen.

Chlorhydrat. Das aus der wässerigen Lösung der Kalischmelze des Papaveraldins durch Äther extrahirte Dimethoxylchinolin löst sich sehr leicht in verdünnter Salzsäure; beim Eindunsten bleiben weisse Spiesse zurück, die an der Luft weder verwittern, noch zerfliessen, aber in Wasser sehr leicht löslich sind.

0·6425 Grm. bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·4180 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2HCl$
HCl.....	16·54	16·18

Das Salz krystallisirt mit drei Molekülen Krystallwasser:

0·2473 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 106° 0·0458 Grm. an Gewicht.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2HCl+3H_2O$
H_2O	18·52	19·25

Das Platinchloriddoppelsalz dieses Chlorhydrates ist bereits beschrieben; es krystallisirt ohne Krystallwasser.

Pikrinsäureverbindung. Dieselbe entsteht, wenn alkoholische Lösungen von Dimethoxylchinolin und Pikrinsäure vermischt werden, desgleichen durch Umsetzung des Chlorhydrates

[1] Ber. d. d. chem. Ges., XIX, Seite 2427.

mit pikrinsaurem Ammon. Aus Alkohol, in dem es in der Hitze nicht allzu schwer löslich ist, umkrystallisirt, schiesst es beim Erkalten in Gestalt schöner, glänzender, citronengelber Nadeln an. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 218—220°; das Schmelzen erfolgt ohne Gasentwicklung.

0·3737 Grm. Substanz gaben bei $B=751$ Mm. und $t=26°$, 44·5 CC. Stickstoff.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2, C_6H_2(NO_2)_3OH$
N.....	14·19	13·40

Das Chromat entsteht durch Fällung des Chlorhydrates mit Kaliumbichromat. Es stellt einen gelben Niederschlag dar, der aus heissem Wasser umkrystallisirt wird; aus der erkaltenden Lösung scheiden sich orangegelbe Kryställchen aus, die unter Mikroskop rhombische Begrenzung zeigen. Bei längerem Stehen verändern sie am Lichte ihre Farbe.

0·4006 Grm. Substanz gaben 0·1031 Grm. Chromoxyd.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO_2)_2H_2Cr_2O_7$
CrO_3.....	33·80	33·60

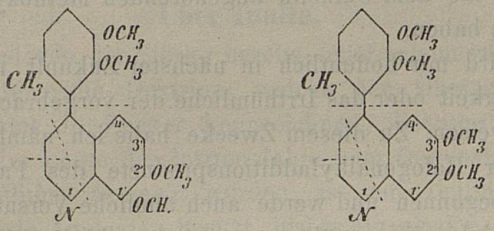
In einer vor Kurzem publicirten Abhandlung[1] „Über ein neues Dimethoxylchinolin" habe ich der Vermuthung Ausdruck gegeben, dass die beiden Methoxyle im Dimethoxylchinolin aus Papaverin, benachbart und dass ihnen die Stellung (1′2′) oder (2′3′) zukommen dürfte, wenn Stickstoff (1) ist. Diese Vermuthung hat sich mir aus folgendem Grunde aufgedrängt: Bekanntlich habe ich bei der Behandlung des Papaverins mit schmelzendem Kalihydrat[2] als Hauptproducte der Zersetzung Dimethylhomobrenzchatechin, Protocatechusäure und Methylamin neben geringen Mengen Oxalsäure und anderen Producten

---

[1] Monatshefte f. Chem., VIII, S. 342.

[2] Monatshefte f. Chem., VII, S. 969.

erhalten, zu deren Untersuchung ich bisher noch nicht gelangt bin. Die Ausbeute an Protocatechusäure betrug ungefähr 30 Procent des angewandten Papaverins, ausserdem noch beträchtliche Mengen des Dimethylhomobrenzcatechins, dem ja dieselbe Stellung der Seitenketten, wie der Protocatechusäure zukommt, so dass es naheliegend war, in Erwägung zu ziehen, ob nicht die Quelle eines Theiles der Protocatechusäure der aromatische Theil des Chinolinkernes wäre. Unter Annahme der oben angeführten Stellungen für die diesem Chinoline angehörenden Methoxyle, wäre die Bildung von Protocatechusäure aus demselben leicht verständlich, wie durch nachstehende Schemata verdeutlicht werden soll:



Aus diesem Grunde habe ich die Darstellung eines Dimethoxylchinolins aus Veratrumsäure[1] versucht, in der Hoffnung, es werde vielleicht das aus Papaverin erhaltene, synthetisch gebildet werden. Dies ist nun nicht der Fall, denn, wie ich bereits in der citirten Abhandlung mitgetheilt habe und wie deutlicher aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich, sind die beiden Dimethoxylchinoline nicht identisch.

Dimethoxylchinolin.

Aus Papaverin.	Aus Veratrumsäure.
Chlorhydrat: Enthält 3 Mol. Krystallwasser.	Enthält 1 Mol. Krystallwasser.
Platinchloriddoppelsalz: Flache, hell orangegelbe Nadeln, wasserfrei.	Mikroskopische, feine, zu Rosetten angeordnete Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser.

[1] Monatshefte f. Chem. VIII. S. 324.

Aus Papaverin.	Aus Veratrumsäure.
Pikrinsäureverbindung: Schmelzp. 218—220 ohne Gasentwicklung.	Schmelzp. 257° unter stürmischer Zersetzung.
Chromat: hellgelbe Nadeln, zu Rosetten angeordnet.	Kryställchen mit rhombischer Begrenzung.

Aus den am angegebenen Orte entwickelten Gründen erscheint für das Dimethoxylchinolin aus Veratrumsäure die Stellung (1′2′) für die Methoxyle am wahrscheinlichsten. Wenn diese Gründe stichhältig sind und wenn auch die oben mitgetheilte Vermuthung bezüglich des Papaverins richtig ist, so müssten in diesem, sowie in allen aus dem Alkaloid dargestellten Spaltungsproducten die dem Chinolin angehörenden Methoxyle die Stellung (2′3′) haben.

Es wird mir hoffentlich in nächster Zukunft möglich sein die Richtigkeit oder das Irrthümliche der vorgebrachten Ansichten zu erweisen. Zu diesem Zwecke habe ich nämlich die Oxydation der Halogenalkyladditionsproducte des Papaverins zu studiren begonnen und werde auch ähnliche Versuche mit dem Dimethoxylchinolin ausführen, wodurch wohl die Bildung substituirter Amidobenzoesäuren zu erwarten ist, deren Constitution aufzuklären möglich sein wird.

Zur Kenntniss der Kohlenhydrate.

(II. Abhandlung.)

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. Habermann, k. k. technische Hochschule in Brünn.)

Von **M. Hönig** und **St. Schubert.**

(Mit 2 Tafeln und 3 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1887.)

Über Inulin.

Während von der Stärke bereits seit Langem verschiedene Zwischenstufen, die Dextrine, welche den Übergang dieses Kohlenhydrates in Zucker kennzeichnen, bekannt sind und namentlich im Laufe der letzten Jahre zum Gegenstande eines eifrigen Studiums gemacht wurden, ist vom Inulin, das mit Stärke so viele Analogien besitzt, bisher ein einziges derartiges Umwandlungsproduct, das sogenannte Laevulin, mit Sicherheit festgestellt und studirt worden, trotzdem, nach der Literatur dieses Gegenstandes zu schliessen, zahlreiche Forscher einzelne dextrinartige Modificationen des Inulins unter den Händen haben mussten.

So berichtet bereits Braconnot von einer in Wasser leicht löslichen Substanz, welche er durch Erhitzen des aus *Helianthus tuberosus* dargestellten Dahlins (Inulins) erhalten hat, späterhin Waltl von dem sogenannten Pyroinulin, welches aus über 100° C. erhitztem und geschmolzenem Inulin als pechartige, süssliche und leicht lösliche Masse erhalten wurde. Berzelius ferner vermochte durch längeres Erwärmen von Inulin auf 100° C. in letzterem einen durch Alkohol ausziehbaren braungefärbten Stoff neben einem in Alkohol unlöslichen, dextrinartigen Körper nachzuweisen, während Payen (1840) angibt, dass das Inulin bei 168° ohne Farbenveränderung schmelze und in eine isomere Modification übergehe, die in kaltem Wasser und selbst in Weingeist löslich sei.

Diesen Angaben widerspricht aber zum Theile Dragendorf[1], welcher aus bei 165° geschmolzenem Inulin weder durch Weingeist, noch durch Wasser Zucker oder eine dem Dextrin ähnliche Substanz gewinnen konnte, sondern das geschmolzene Inulin für unverändert und identisch erklärte mit seiner aus wässerigen Lösungen durch Eindampfen erhaltenen amorphen, leichtlöslichen Modification desselben. Dagegen gibt er die Bildung dextrinartiger Körper, des sogenannten Metinulins und Laevulins, beim Erhitzen von Inulin mit Wasser bei Zuhilfenahme verstärkten Druckes zu und stellt das Inulin und dessen Umwandlungsproducte in eine Parallele mit den Gliedern der Stärkereihe, welcher gemäss

dem Amylum	das Inulin,
dem Amidulin oder der löslichen Stärke	das Metinulin,
dem Dextrin	das Laevulin,
dem Traubenzucker	der Fruchtzucker

entspräche.

Von den beiden Umsetzungsproducten des Inulins, dem Metinulin und Laevulin, ist jedoch nur das letztere näher bekannt. Es wurde zuerst durch Ville und Joulie, später von Dubrunfaut und Popp in der Topinamburknolle nachgewiesen. Letzterer hielt den Stoff für isomer mit Rohrzucker und nannte ihn deshalb Synanthrose. Dragendorf, später Dieck und Tollens wiesen jedoch seine Dextrinnatur mit Sicherheit nach.

Nach Dieck und Tollens entspricht

dem Inulin	das Amylodextrin,
dem Laevulin	das Dextrin,
der Laevulose	die Dextrose,

während der unveränderten Stärke bis jetzt kein Analogon in der Inulinreihe gegenüberzustellen wäre.

Das sogenannte Inuloïd, eine Art lösliches Inulin, fand Popp[2] in den unreifen Knollen der Dahlien, des *Helianthus tuberosus* etc. Dasselbe scheint mit Dragendorf's Metinulin identisch zu sein und ist entschieden als eines der ersten Umwandlungsproducte des Inulins anzusehen.

---

[1] Materialien zu einer Monographie des Inulins, S. 73.

[2] Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. 156, S. 190.

Wie aus der vorstehenden kurzgefassten Zusammenstellung der Literatur hervorgeht, gelangte man zur Kenntniss dextrinartiger Umwandlungsproducte des Inulins hauptsächlich durch Untersuchung pflanzlicher Organe, in welchen dieselben fertig gebildet enthalten sind, während auf die künstliche Darstellung dieser Körper, ähnlich wie bei der Stärke, bisher nur wenig Gewicht gelegt wurde.

Nachdem wir in unseren früheren Abhandlungen[1] gezeigt haben, dass nicht nur die Stärke, sondern auch die Cellulose und andere Kohlenhydrate, wie z. B. Traubenzucker, Galaktose etc., von denen bisher dextrinartige Abkömmlinge weniger bekannt waren, leicht in solche umgewandelt werden können, gingen wir nunmehr daran, auch vom Inulin ähnliche Körper darzustellen. Um zu denselben zu gelangen, versuchten wir zuerst, wie in den vorhergehenden Fällen, die Wirkung concentrirter Schwefelsäure in Anwendung zu bringen, in der Voraussetzung, auf diesem Wege zunächst Inulinschwefelsäure-Äther und aus diesen die einzelnen Inulinderivate zu erhalten. Wir vermochten jedoch auf diese Weise das gewünschte Ziel nicht zu erreichen.

Selbst bei Anwendung sehr niederer Temperaturen schwärzt sich das Inulin beim Zusammenbringen mit Schwefelsäure, ohne sich jedoch in dieser vollständig zu lösen, und die verriebenen Massen liefern mit überschüssigem absolutem Alkohol versetzt unansehnliche dunkle Lösungen, aus denen selbst nach längerem Stehen keine Ätherschwefelsäuren zur Ausscheidung gelangen noch auch mit Äther gefällt werden konnten.

Dagegen liefern die wässerigen Lösungen des mit Schwefelsäure behandelten Inulins nach dem Absättigen mit Baryumcarbonat durch Alkohol fällbare Barytverbindungen der Inulinschwefelsäure, denen wie den analogen Verbindungen der Cellulose, Stärke und des Traubenzuckers die allgemeine Formel $C_{6n}H_{10n-x}O_{5n-x}(SO_4\,b\,a)_x$ zukommt.

Diese Barytsalze der Inulinschwefelsäure sind weisse, pulverförmige Körper, hygroskopisch und leichtlöslich in Wasser.

---

[1] Kais. Akad. d. Wiss. XCIV. Bd. II. 424, u. Monatshefte f. Chem. 1885, 708.

Ihre wässerigen Lösungen drehen die Ebene des polarisirten Lichtes gleich dem Inulin nach links.

Bei näherer Untersuchung dieser Barytsalze ergab sich jedoch, dass dieselben, selbst bei sehr weitgehender fractionirter Fällung, nur schwer frei von unverändertem und mit in Lösung gegangenem Inulin oder dessen Derivaten erhalten werden konnten, so zwar, dass man aus den Rotationswerthen der Barytsalze keine Rückschlüsse auf die denselben zu Grunde liegenden Modificationen des Inulins zu ziehen vermochte. Dies, sowie der bereits erwähnte Umstand, dass die Ätherschwefelsäuren des Inulins wegen ihrer äusserst leichten Löslichkeit weder freiwillig aus ihren alkoholischen Lösungen ausfallen, noch durch Äther ausgeschieden werden konnten, machte es uns unmöglich, die bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Inulin entstehenden Producte näher zu untersuchen.

Nachdem auch, wie später gezeigt werden soll, bei Behandlung von Inulin mit verdünnten kochenden Säuren keine die directe Untersuchung ermöglichenden günstigen Resultate erzielt werden können, wurde ein weiteres Hilfsmittel, das zuerst bei der Stärke mit Erfolg benutzt wurde, nämlich der Einfluss höherer Temperaturen zur Anwendung gebracht, und dies erst führte uns endlich zum gewünschten Ziele.

Zwar hat Dragendorf in seinen Materialien zu einer Monographie des Inulins einen Weg angedeutet, auf welchem man Übergangsproducte des Inulins zu Laevulose erhalten kann (D. erhitzt nämlich Inulin mit Wasser unter höherem Druck); es bilden sich jedoch bei diesem Processe hydratisirte Producte, deren Trennung von den daneben entstandenen Umwandlungsproducten von vorneherein Schwierigkeiten erwarten liess. Da die Bildung von hydratisirten Producten bei Einwirkung höherer Temperaturen auf wasserfreies Inulin völlig ausgeschlossen ist, so schien uns dieser Weg der zweckmässigste und kürzeste zu sein.

Inulin wird in der Hitze weit früher und leichter verändert als Stärke, indem es bereits bei 165° schmilzt und bei Temperaturen über 200° sich unter beginnender Zersetzung vollständig und binnen kürzester Zeit caramelisirt. Diese schnelle und energische Einwirkung der höheren Temperatur auf Inulin

erlaubte einerseits die Einhaltung von Versuchstemperaturen zwischen relativ nur engen Grenzen, und erforderte anderseits die Beobachtung besonderer Vorsichtsmassregeln behufs gleichmässiger Erhitzung des zur Umwandlung gelangenden Rohmateriales.

Die Fähigkeit des Glycerins, reines Inulin in beträchtlicher Menge und bei relativ niedrigen Temperaturen vollständig zu lösen, lieferte ein geeignetes Mittel, das Inulin einer gleichmässigen Einwirkung wechselnder höherer Temperaturgrade auszusetzen.

Erhitzt man nämlich Inulin mit überschüssigem reinem Glycerin, so geht ohne vorhergehende Quellung bereits bei 60° der grösste Theil der angewendeten Inulinmenge in Lösung über, und man erhält eine dünne Flüssigkeit, die bei 110 bis 120° vollkommen klar wird und, je nach der Reinheit des verwendeten Inulins, entweder farblos, oder schwach weingelb gefärbt ist. Starker Alkohol verursacht in den so erhaltenen Lösungen Fällungen von mehr oder weniger verändertem Inulin, die umso geringer sind, je höher die Lösungstemperatur war, bis sie bei einem gewissen Temperaturgrade gänzlich verschwinden.

Diese Vorversuche lehrten zunächst, dass Inulin bei Anwendung höherer Hitzegrade eine allmälige Veränderung erleidet und in leichter lösliche Modificationen übergeht, die als dextrinartige Umwandlungsproducte des Inulins anzusehen wären. Hiemit war auch der Weg gegeben, den man einschlagen musste, um diese Umwandlungsproducte zu isoliren und behufs näheren Studiums in grösserem Masstabe zu gewinnen. Wir befolgten hiebei eine ähnliche Vorschrift, wie sie Zulkovsky bei Bereitung seiner löslichen Stärke zuerst in Anwendung gebracht hat. Das Verfahren war folgendes:

Circa 15 bis 20 Grm. fein gepulverten und bei 100° C. getrockneten Inulins wurden mit der vierfachen Menge wasserfreien Glycerins in einer Reibschale innig verrieben und hierauf in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Sandbade allmälig und unter fleissigem Rühren mit einem Thermometer erhitzt. Der Lösungsprocess vollführt sich leicht und schnell, und bereits bei 60° C. ist, wie schon oben bemerkt wurde, fast sämmtliches Inulin in den löslichen Zustand überführt.

War die Temperatur langsam bis auf den gewünschten Grad gestiegen, so wurde die Procedur unterbrochen, die Lösung vom Sandbade entfernt und abkühlen gelassen. Die nicht ganz erkaltete Flüssigkeit wurde entweder zu einer Gesammtfällung benützt und zu diesem Zwecke in dünnem Strahle und unter Umrühren in einen grossen Überschuss starken Alkohols gegossen, oder zumeist unter vorsichtigem Zusatz von Alkohol fractionirt. Die erhaltenen, in der Regel schneeweissen und pulverförmigen Niederschläge wurden nach dem Absitzen auf ein Papierfilter gebracht und durch anhaltendes Waschen mit starkem (95%) Alkohol von dem anhaftenden Glycerin vollständig befreit und über concentrirter Schwefelsäure aufbewahrt.

Bei allen nun folgenden Versuchen war das zur Anwendung gebrachte Inulin ein nach Kiliani's Vorschrift[1] mit besonderer Sorgfalt gereinigtes Product. Dasselbe wurde zuvor einer Elementaranalyse unterworfen, sowie das Drehungsvermögen und der Aschengehalt desselben bestimmt.

0·2680 Grm. bei 100° C. im Vacuum getrockneten Inulins ergaben 0·4344 CO_2 und 0·1507 H_2O.

Dies entspricht

	Berechnet
C = 44·20%	C = 44·44%
H = 6·25%	H = 6·17%

Das Rotationsvermögen der wässerigen opalisirenden Lösung betrug für

$$L = 100 \qquad c = 2{\cdot}1963 \qquad a = -2{\cdot}64^{2}$$
$$(\alpha)j = -41{\cdot}52°.$$

4·0692 Grm. trockenes Inulin lieferten 0·0022 Grm. Asche = 0·05%.

I. Versuch: 20 Grm. Inulin, in 80 CCm. Glycerin vertheilt, wurden langsam auf 100° C. erhitzt, die erzielte klare Flüssigkeit nach dem Erkalten mit 100 CCm. 80% Alkohols bis zur beginnenden Trübung versetzt, filtrirt und hierauf 24 Stunden stehen gelassen. Es erfolgte eine reichliche

---

[1] Über Inulin, Inaug.-Dissert, 1880, S. 3.

[2] Siehe I. Abhandlung, Monatshefte f. Chem. 1886, S. 459 u. 460, Anmerkung.

Ausscheidung von aus grossen Sphärokrystallen bestehendem Inulin, das sich in 55 grädigem Wasser löste. Das Filtrat, mit einer grösseren Menge absoluten Alkohols überschichtet, setzte nach längerem Stehen noch eine zweite reichliche Fraction ab, die jedoch aus kleineren Sphärokrystallen bestand und bereits in 30grädigem Wasser in Lösung ging.

Fraction 1. Blendend weisses, krystallinisches Pulver, in heissem Wasser zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit löslich.

$L = 100$, $c = 2{\cdot}4560$, $a = -2{\cdot}87$

$[\alpha]j = -40{\cdot}37°$

$S = 1{\cdot}8334$ $R = 0{\cdot}1927$

$R_1 = 0{\cdot}1051$ . . . .[1]

Fraction 2. Blendend weisses, krystallinisches Pulver, in warmem Wasser zur klaren Flüssigkeit löslich.

$L = 100$, $c = 2{\cdot}5292$, $a = -2{\cdot}805$

$[\alpha]j = -38{\cdot}32°$.

II. Versuch: Die Glycerinmasse wurde auf 130° C. erhitzt, mit 80% Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt, filtrirt und fractionirt gefällt.

Fraction 1. Weisses körniges Pulver, in heissem Wasser löslich, Lösungen opalisirend.

$L = 100$, $c = 4{\cdot}0743$, $a = -4{\cdot}52$

$[\alpha]j = -38{\cdot}33°$

$S = 0{\cdot}8233$ $R = 0{\cdot}0965$

$R_1 = 0{\cdot}1172$.

Fraction 2. Wie oben.

$L = 100$, $c = 3{\cdot}9462$ $a = -4{\cdot}38$

$[\alpha]j = -38.34°$.

III. Versuch: Entstehungstemperatur 120° C.; die weiteren Operationen wie bei dem vorigen Versuche.

Fraction 1. Weisses Pulver; die warm bereitete Lösung schwach opalisirend.

$L = 100$, $c = 2{\cdot}2670$, $a = -2{\cdot}57$

$[\alpha]j = 38{\cdot}72°$.

[1] Siehe I. Abhandlung, Monatshefte f. Chem. 1886, S. 459 u. 460, Anmerkung.

Fraction 2. Weisses Pulver, leicht löslich in kaltem Wasser.

$L = 100$, $c = 2{\cdot}3371$, $a = -2{\cdot}43$

$[\alpha]j = -35{\cdot}92°$

$S = 1{\cdot}2578$ $R = 0{\cdot}1517$

$R_1 = 0{\cdot}1206$.

IV. Versuch: Allmälig auf 120—125° C. erhitzt.

Fraction 1. Weisses Pulver, in Wasser von 30—40° zur klaren Flüssigkeit löslich.

$L = 100$, $c = 1{\cdot}5756$, $a = -1{\cdot}755$

$[\alpha]j = -38\,48°$.

Fraction 2. Weisses Pulver, in kaltem Wasser löslich.

$L = 100$, $c = 1{\cdot}6933$, $a = -1{\cdot}475$

$[\alpha]j = -30{\cdot}09°$.

V. Versuch: Die Temperatur der Glycerinmasse wurde auf 140° C. gesteigert und wie in den vorhergehenden Fällen zwei Fractionen dargestellt.

Fraction 1. Weisses, in kaltem Wasser langsam lösliches Pulver. Lösung klar.

$L = 100$, $c = 5{\cdot}024$, $a = -5{\cdot}38$

$[\alpha]j = -37{\cdot}02°$.

Fraction 2. Weisses, in kaltem Wasser leicht lösliches Pulver. Lösung klar.

$L = 100$, $c = 2{\cdot}2133$, $a = -2{\cdot}31$

$[\alpha]j = -36{\cdot}06°$.

VI. Versuch: Endtemperatur 150° C.

Fraction 1. Weisses, in kaltem Wasser leicht lösliches Pulver.

$L = 100$, $c = 2{\cdot}3200$, $a = -2{\cdot}325$

$[\alpha]j = -34{\cdot}62°$.

Fraction 2. Wie oben.

$L = 100$, $c = 2{\cdot}506$, $a = -2{\cdot}328$

$[\alpha]j = -32{\cdot}1°$.

VII. Versuch. Endtemperatur 160° C. Zur Untersuchung gelangte nur eine Fraction, eine zweite konnte in reichlicher Menge nicht erzielt werden.

$L = 100$, $c = 1{\cdot}5514$, $a = -1{\cdot}344$

$[\alpha]j = -29.94°$.

VIII. Versuch: Die Temperatur der Glycerinmasse wurde auf 170° gebracht, und die weingelb gefärbte Flüssigkeit wie bisher mit der entsprechenden Menge Alkohol versetzt und filtrirt. Nachdem ein weiterer Zusatz von absolutem Alkohol keinen Niederschlag bewirkte, wurde mit

einem Überschusse von Alkohol-Äther (1 : 1) gefällt. Die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten. Die untere syrupöse und stark glycerinhaltige Schichte wurde nach dem Lösen in 95% Alkohol mittelst Alkohol-Äether noch zweimal umgefällt. Der zuletzt resultirende zähfeste Niederschlag war fast glycerinfrei und ist, nachdem kalter 95% Alkohol denselben nicht mehr zu lösen vermochte, aus weingeistiger Lösung mittelst grossen Alkohol-Überschusses gefällt worden etc.

$$L = 100, \qquad c = 6{\cdot}4294, \qquad a = -5{\cdot}37$$
$$[\alpha]j = -28{\cdot}85°.$$

IX. Versuch: Die Temperatur der Glycerinmasse stieg bis auf 175° C. Die schwach braun gefärbte Flüssigkeit wurde derselben Operation wie im vorigen Versuche unterworfen und abermals mit einem Überschusse von Alkohol-Äther (1 : 1) gefällt. Es fiel ein gelb gefärbter, noch stark glycerinhaltiger Syrup, der in 95% Alkohol leicht und vollständig gelöst werden konnte und aus dieser Lösung noch zweimal mittelst Alkohol-Äther umgefällt wurde. Der zuletzt erzielte Niederschlag war, weil fast glycerinfrei, nicht mehr syrupös, sondern flockig und liess sich auf dem Filter durch anhaltendes Waschen mit Alkohol-Äther leicht von den letzten Spuren Glycerin befreien. Das frisch gefällte Product ist in heissem, starkem Alkohol löslich und erstarrt unter dem Exsiccator zu einer emailartigen, nunmehr schwer löslichen Masse. Die wässrigen Lösungen sind schwach gefärbt.

$$L = 100, \qquad c = 3{\cdot}8810 \qquad a = -2{\cdot}285$$
$$[\alpha]j = -20{\cdot}34°.$$

X. Versuch. Dieser wurde in derselben Weise wie die beiden letzten durchgeführt, nur dass man die Temperatur bis auf 185° steigerte. Bei der wie früher angegebenen Verarbeitung der etwas braungelb gefärbten Reactionsmasse vermochten wir durch Alkohol-Äther keine Niederschläge zu erzielen. Es waren daher bei dieser Temperatur Umwandlungsproducte entstanden, die in starkem Alkohol sehr leicht löslich erschienen und aus diesem Grunde von dem beigemengten Glycerin nicht getrennt werden konnten.

Um diese bei höherer Temperatur entstehenden Derivate zu erhalten, sahen wir uns daher veranlasst, den bisher eingehaltenen Weg zu verlassen und, nach dem Vorgange früherer Forscher, das Inulin für sich zu erhitzen.

Pyroinulin.

Ausser den bereits in der Einleitung genannten Forschern beschäftigte sich in jüngerer Zeit mit diesem Gegenstande auch Prantl, welcher bei 165° geschmolzenes Inulin näher unter-

suchte und aus dem Schmelzproducte ähnlich wie Braconnot und Payen mittelst Alkohol eine gummiartige, süssschmeckende Substanz zu isoliren vermochte, die nach seiner Angabe noch linksdrehend ist und Fehling'sche Lösung nicht reducirt. Eine Analyse dieses Körpers wurde jedoch nicht vorgenommen.

Wir verfuhren in der Weise, dass wir das gereinigte, fein gepulverte und bei 100° C. getrocknete Inulin, in dünnen Schichten auf Blechen ausgebreitet, in einem Meyer'schen Luftbade bei verschiedenen Temperaturen erhitzten. Die geschmolzene Masse wurde nach dem Erkalten fein gepulvert und zunächst mit 95% Alkohol am Rückflusskühler 1 bis 2 Stunden hindurch gekocht. Die alkoholischen Auszüge sowie die Rückstände wurden, wie in den nachfolgenden Versuchen beschrieben werden soll, weiter verarbeitet.

I. Versuch: Die hier eingehaltene Maximaltemperatur betrug 170°, das Erhitzen wurde langsam und allmälig vorgenommen. Dauer der Erhitzung 1 Stunde. Das erhaltene Schmelzproduct war schwach gebräunt und in kaltem Wasser vollkommen löslich. Die Hauptmasse wurde behufs weiterer Trennung, wie oben angegeben, mit Alkohol behandelt, und von einem Theile derselben in wässeriger Lösung die Rotation bestimmt.

$L = 100$, $c = 4{\cdot}0565$ $a = -1{\cdot}955$

$[\alpha]j = -16{\cdot}65°$.

Der vom alkoholischen Auszug gebliebene Rückstand wurde in sehr wenig Wasser gelöst und mittelst Alkohol fractionirt gefällt.

Fraction 1. Nach dem Trocknen weisses, inulinähnliches Pulver, sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

$L = 100$. $c = 2{\cdot}4744$, $a = -2{\cdot}175$

$[\alpha]j = -30{\cdot}37°$

$S = 0{\cdot}8989$ Gr. $R = 0{\cdot}1486$

$R_1 = 0{\cdot}1653$.

Fraction 2. Körniges, schwach gelb gefärbtes Pulver, leicht in kaltem Wasser löslich.

$L = 100$, $c = 2{\cdot}2800$, $a = -1{\cdot}825$

$[\alpha]j = -27{\cdot}65°$.

Fraction 3. Mittelst Alkohol-Äther als weisse zerfliessliche Masse gefällt. Stellt nach dem Trocknen eine emailartige amorphe, sehr leicht lösliche Substanz vor.

$L = 100$, $c = 2{\cdot}2016$ $a = -1{\cdot}715$

$[\alpha]j = -22{\cdot}37°$.

Alkoholischer Auszug (4. Fraction): Derselbe stellt nach dem Verdunsten eine honigähnliche, süsse Masse dar. Leicht löslich in Wasser und heissem 95% Alkohol.

$L = 100$, $c = 5{\cdot}4748$ $a = +0{\cdot}33$
$[\alpha]j = +2{\cdot}08°$
$S = 0{\cdot}2737$ $R = 0{\cdot}0928$
$R_1 = 0{\cdot}3390$.

II. Versuch: Die Maximaltemperatur wurde bei 175—180° erreicht. Dauer $1^1/_2$ Stunden. Die geschmolzene, braune Masse wurde wie früher behandelt.

Fraction 1. Frisch gefällt braungelbe, syrupöse Masse.

$L = 100$, $c = 8{\cdot}6800$, $a = -4{\cdot}01$
$[\alpha]j = -15{\cdot}96°$
$S = 0{\cdot}6345$ $R = 0{\cdot}1108$
$R_1 = 0{\cdot}1746$.

Fraction 2. Mittelst Alkohol-Äther als braungelber, fester Syrup gefällt.

$L = 100$, $c = 16{\cdot}325$ $a = -3{\cdot}78$
$[\alpha]j = -8{\cdot}0°$.

Fraction 3. Mittelst Alkohol-Äther nach längerem Stehen als gelbliche, zähe Masse erhalten.

$L = 100$, $c = 4{\cdot}960$ $a = -0{\cdot}49$
$[\alpha]j = -3{\cdot}41°$.

Alkoholischer Auszug (4. Fraction): Nach dem Verdunsten honigähnliche, süsse Masse.

$L = 100$, $c = 2{\cdot}012$, $a = +0{\cdot}305$
$[\alpha]j = +5{\cdot}23°$.

III. Versuch: Die Temperatur wurde allmälig gesteigert und erreichte nach $1^1/_4$ Stunden 180° C. Braune, spröde Masse. Mit 95% Alkohol am Rückflusskühler gekocht, geht der grösste Theil derselben in Lösung, aus welcher sich nach dem Abkühlen und längerem Stehen ein gelber Syrup absetzt. Die darüber befindliche klare, schwach gefärbte Lösung wurde verdunstet. Der geringe, dunkel gefärbte Rückstand, der nach der Behandlung mit heissem Alkohol ungelöst zurückblieb, konnte nicht weiter untersucht werden. Wir haben jedoch Anhaltspunkte über sein Drehungsvermögen, indem wir eine Lösung des Gesammtproductes der Rotation unterwarfen:

$L = 100$, $c = 2{\cdot}4300$, $a = +1{\cdot}56$
$[\alpha]j = +22{\cdot}18°$.

Der aus Alkohol ausgeschiedene Theil: Gelber Syrup, der nach längerem Liegen über Schwefelsäure fest und zähe wurde.

$L = 100$, $c = 5{\cdot}600$, $a = +1{\cdot}17$

$[\alpha]j = +7{\cdot}21°$.

Der in Alkohol lösliche Theil: Syrup, in absolutem kalten Alkohol leicht löslich, aus diesen Lösungen durch Äther in zwei Fractionen gefällt.

Fraction 1:

$L = 100$, $c = 8{\cdot}205$, $a = +5{\cdot}67$

$[\alpha]j = +23{\cdot}87°$

$S = 0{\cdot}1827$ $R = 0{\cdot}0660$

$R_1 = 0{\cdot}3612$.

Fraction 2.

$L = 100$, $c = 9{\cdot}4325$, $a = +7{\cdot}45$

$[\alpha]j = +27{\cdot}28$

$S = 0{\cdot}164$ $R = 0{\cdot}064$

$R_1 = 0{\cdot}3924$.

IV. Versuch: Die Temperatur erreichte nach 2 Stunden 195° C. Dabei konnte bereits schwache Dampfbildung infolge beginnender Zersetzung beobachtet werden, und das Reactionsproduct war durchscheinend und von granatrother Farbe. Dasselbe löste sich in heissem 95% Alkohol nahezu vollständig auf, beim Erkalten schieden sich aber schwarze zähe Massen ab, die nicht weiter untersucht werden konnten und wahrscheinlich caramelisirte Producte des Inulins darstellten. Die alkoholische Lösung, braunroth von Farbe, wurde durch wiederholtes Fällen mit Äther und Wiederauflösen der erhaltenen Niederschläge in starkem Alkohol gereinigt und schliesslich fractionirt. Die zur Untersuchung gelangten Fractionen repräsentirten, wie in den früheren Fällen, schwach gefärbte syrupöse Massen, die anstandslos untersucht werden konnten.

Fraction 1:

$L = 100$, $c = 1{\cdot}895$ $a = +0{\cdot}709$

$[\alpha]j = +12{\cdot}92°$.

Fraction 2:

$L = 100$, $c = 2{\cdot}11$ $a = +0{\cdot}91$

$[\alpha]j = +14{\cdot}9°$.

Fraction 3:

$L = 100$, $c = 3.7828$, $a = +3{\cdot}36$

$[\alpha]j = +30{\cdot}68°$.

Wir stellen die in den vorstehenden Versuchen gefundenen Daten der Übersichtlichkeit wegen in folgender Tabelle zusammen.

Nr.	Entstehungs-Temperatur ° C.	Löslichkeit in kaltem Wasser	Löslichkeit in Alkohol von 95%	Rotation $[\alpha]j =$	Kupfer-reduction $R_1 =$	Verhalten gegen Barytwasser	Anmerkung
1	Unveränd. Inulin	—	—	—41·52°	0·1001	stark gefällt	
2	100	—	—	—40·37°	0·1051	„	1. Fraction
3	120	kaum löslich	—	—38·72°	—	„	1. „
4	120—125	„	—	—38·48°	—	„	1. „
5	130	„	—	—38·34°	—	„	1. „
6	130	„	—	—38·33°	0·1172	„	2. „
7	100	„	—	—38·32°	—	„	2. „
8	140	etwas löslich	—	—37·02°	—	weniger gefällt	1. „
9	140	löslich	—	—36·06°	—	nicht gefällt	2. „
10	120	„	—	—35·92°	0·1206	„	2. „
11	150	„	—	—34·62°	—	„	1. „
12	150	„	—	—32·1 °	—	„	2. „
13	120—125	sehr leicht lösl.	—	—30·09°	—	„	2. „
14	170	„	—	—30·37°	0·1653	„	Pyroinulin 1. Fract.
15	160	„	—	—29·94°	—	„	Gesammtfällung
16	170	„	—	—28·85°	—	„	—

Nr.	Entstehungs-Temperatur ° C.	Löslichkeit in kaltem Wasser	Löslichkeit in Alkohol von 95%	Rotation $[\alpha]j =$	Kupferreduction $R_1 =$	Verhalten gegen Barytwasser	Anmerkung
17	170	sehr leicht lösl.	—	—27·65°	—	nicht gefällt	Pyroinulin 2. Fract.
18	170	„	—	—22·37°	—	„	„ 3. „
19	175	„	In heissem Alkohol in geringer Menge	—20·34°	—	„	—
20	175—180	„		—15·96°	0·1746	„	Pyroinulin 1. Fract.
21	175—180	„		— 8·0 °	—	„	„ 2. „
22	175—180	„		— 3·41°	—	„	„ 3. „
23	170	„	In heissem Alkohol leicht löslich	+ 2·08°	0·3390	„	„ 4. „
24	175—180	„		+ 5·23°	—	„	„ 4. „
25	180	„		+ 7·21°	—	„	„ 1. „
26	195	„	In kaltem Alkohol löslich	+12·92°	—	„	„ 1. „
27	195	„		+14·90°	—	„	„ 2. „
28	180	„		+23·87°	0·3612	„	„ 2. „
29	180	„		+27·28°	0·3924	„	„ 3. „
30	195	„		+30·68°	—	„	„ 3. „

Die Tabelle lässt nun zunächst erkennen, dass die Veränderungen, welche das Inulin beim Erhitzen erleidet, ziemlich weitgehender Natur sind und sich analog jenen gestalten, die das Amylum unter denselben Bedingungen erfährt. Es bildet sich nämlich ebenfalls eine Reihe von Körpern, denen die Formel $n(C_6H_{10}O_5)$ zukommt und die vom Inulin und untereinander durch verschiedene Löslichkeit gegenüber von Wasser und Alkohol, durch verschiedenes Rotations- und Reductionsvermögen und ungleiches Verhalten gegen Barytwasser gekennzeichnet sind.

Die Umwandlungsproducte des Inulins repräsentiren demnach, sowie jene der Stärke, untereinander isomere dextrinartige Körper, die auch hier in chemischer Beziehung nur durch ihre Moleculargrösse unterschieden sein dürften.

Um Irrthümern vorzubeugen, wollen wir besonders hervorheben, dass nicht jedes in der Tabelle aufgeführte Inulinderivat auch einem Individuum entspricht, vielmehr muss angenommen werden, dass die meisten derselben trotz sorgfältiger Fractionirung immerhin noch Gemische von wenigen angrenzenden Inulin-Modificationen darstellen, so zwar, dass die Anzahl der hier möglichen Zwischenglieder nur eine beschränkte sein dürfte. Die Zahl selbst vermögen wir auf Grund unserer Versuchsergebnisse nicht genau zu normiren, sie dürfte aber sechs kaum überschreiten.

Dass in allen Fällen thatsächlich Körper von der Formel $n(C_6H_{10}O_5)$ entstehen, beweisen die nachstehenden Elementaranalysen, welche mit zwei in der Reihe von einander sehr weit entfernten und daher in ihren physikalischen Eigenschaften ausserordentlich verschiedenen Derivaten ausgeführt wurden.

Inulin Nr. 2 der Tabelle:

0·2375 Grm. bei 100° C. im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 0·3848 Grm. Kohlensäure und 0·1332 Grm. Wasser.

Inulin Nr. 29 der Tabelle:

0·2448 Grm. bei 100° C. im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·3945 Grm. Kohlensäure und 0·1395 Grm. Wasser.

Dies entspricht:

	Nr. 2	Nr. 29	Berechnet
C	44·19%	43·95%	44.44%
H	6·23%	6·33%	6·17%

Bezüglich der Eigenschaften dieser Umwandlungsproducte des Inulins wäre in Kürze Folgendes hervorzuheben:

Die bei niedrigen Temperaturen entstehenden Anfangsglieder der Reihe sind mehr oder weniger noch dem Inulin in allen seinen Eigenschaften ähnlich, sie lösen sich nicht in kaltem Wasser, werden durch Alkohol leicht gefällt, scheiden sich aus concentrirten Lösungen krystallinisch aus und geben mit Barytwasser deutliche Niederschläge.

Auf alkalische Kupferlösungen wirken sie nur schwer ein. Hieher gehören diejenigen Producte, deren Rotation nicht unter —36° sinkt. Die bei etwas höheren Temperaturen entstandenen Producte, deren Rotationsvermögen zwischen —36 bis —30° liegt, sind bereits in kaltem Wasser leicht löslich, werden noch durch Alkohol, nicht mehr aber durch Barytwasser gefällt und sind zweifelsohne identisch mit Dragendorf's Metinulin und Popp's Inuloïd. Dieselben scheiden sich aus ihren concentrirten, wässerigen Lösungen nur mehr schwer freiwillig aus und schmelzen bei weit niedrigeren Temperaturen als unverändertes Inulin. Ein von uns dargestelltes Product, dessen Rotation $(\alpha)j = -30{\cdot}09$ betrug, besass nahezu denselben Schmelzpunkt wie Inuloïd, nämlich circa 125° C.

Mit weiter steigender Temperatur erhält man Derivate, deren Drehungsvermögen nach links mehr und mehr abnimmt, und gewinnt endlich bei den höchsten noch einhaltbaren Temperaturen Producte, die das polarisirte Licht bereits nach rechts, und zwar stetig zunehmend drehen.

Die zwischen —30° bis —15° rotirenden Producte stellen noch in fester Form erhältliche Massen dar, die in kaltem Wasser in jedem Verhältnisse löslich sind, nur schwer durch Alkohol und nicht durch Barytwasser gefällt werden.

Von den Rotationswerthen —15° an sind die gewonnenen Umwandlungsproducte zähe syrupöse Massen, in den genannten

Lösungsmitteln leicht löslich und schliesslich nur durch Alkohol-Äther fällbar.

Das von Dragendorf künstlich, von Dieck und Tollens aus Topinamburknollen gewonnene sogenannte Laevulin kann mit den von uns dargestellten Inulinderivaten, deren Rotationsvermögen um Null herum liegt, nicht identisch erklärt werden, nachdem letztere in allen übrigen Eigenschaften mit dem vorerwähnten Körper nicht übereinstimmen.

Auf Grund verschiedener in der Literatur enthaltener Angaben über das Laevulosan glaubten wir dagegen, die Endglieder unserer Reihe mit diesem identificiren zu können.

Wir gingen daher daran, aus chemisch reiner und krystallisirter Laevulose, über deren Darstellung wir noch später zu sprechen kommen werden, Laevulosan durch Erhitzen im Vacuum zwischen 140 bis 160° C. darzustellen, um seine Eigenschaften mit denen unserer Endglieder zu vergleichen. Es wurde zu diesem Behufe circa 1 Grm. krystallisirter Laevulose in einem Glasrohre (starke Eprouvette) im Paraffinbade unter den vorhin erwähnten Bedingungen solange erhitzt, bis genau ein Molekül Wasser ausgetrieben war.

Hierauf wurde der Rückstand, der eine schwach gelbbraun gefärbte, geschmolzene Masse darstellte, in einem genau gemessenen Volumen Wasser gelöst und rotirt.

Bei zwei Versuchen wurden folgende Werthe erhalten:

$L = 100$ $c = 2.788$ $a = +0{\cdot}56$

$[\alpha]j = +6{\cdot}93°$

$L = 100$ $c = 1{\cdot}9102$ $a = -0{\cdot}336$

$[\alpha]j = -6{\cdot}07°$

Da bei dieser Art der Darstellung des Laevulosans die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheint, dass demselben geringe Mengen von unverändertem Fruchtzucker beigemengt sind, so wurde bei einem dritten Versuche in folgender Weise operirt.

Das durch Erhitzen gewonnene Laevulosan wurde mit 25 CCtm. absolutem Alkohol am Rückflusskühler ausgekocht und die alkoholische Lösung heiss filtrirt. Ein Theil des Laevu-

losans blieb ungelöst, die Hauptmenge jedoch wurde von dem heissen Alkohol aufgenommen und schied sich zum Theil wieder beim Erkalten in Form einer amorphen Masse ab. Es wurde nun einerseits der in Alkohol ungelöst gebliebene Rückstand, dann der aus dem Alkohol abgeschiedene Antheil und endlich das im Alkohol gebliebene nach dem Verdunsten des letzteren in wässerigen Lösungen rotirt und hiebei Folgendes erhalten:

1. In heissem Alkohol ungelöst gebliebener Antheil:

$$L = 100 \qquad c = 2{\cdot}1975 \qquad a = +0{\cdot}04$$
$$[\alpha]j = +0{\cdot}62°.$$

2. Der aus heissem Alkohol ausgeschiedene Theil:

$$L = 100 \qquad c = 2{\cdot}402 \qquad a = 0$$
$$[\alpha]j = 0.$$

3. Der in Alkohol gelöst gebliebene Theil:

$$L = 100 \qquad c = 7{\cdot}119 \qquad a = -0{\cdot}255$$
$$[\alpha]j = -1{\cdot}23°$$

Die vorstehenden Versuchsdaten weisen deutlich darauf hin, dass der in Lösung gegangene Antheil nicht ganz frei von etwas unzersetzter Laevulose war, was auch aus den gleichzeitig vorgenommenen Reductionsversuchen zu entnehmen ist.

Für den in Alkohol löslichen Theil wurde gefunden:

$$S = 0{\cdot}0955 \qquad R = 0{\cdot}0712$$
$$R_1 = 0{\cdot}7455$$

Für den in Alkohol unlöslichen Antheil:

$$S = 0{\cdot}0439 \qquad R = 0\,0236$$
$$R_1 = 0{\cdot}5369.$$

Auf Grund dieser Daten kommt also dem Laevulosan kein Rotationsvermögen zu, und sein Reductionsvermögen entspricht für 1 Grm. Substanz = 0·5369 Grm. CuO.

Die von uns dargestellten, um Null rotirenden Inulinderivate unterscheiden sich demnach vom Laevulosan durch ihre leichtere Löslichkeit in absolutem Alkohol und durch ihr geringeres Reductionsvermögen. Dieselben können daher nicht als Laevulosane

aufgefasst werden, was übrigens auch schon daraus hervorgeht, dass sie nicht die Endglieder der Reihe darstellen. Ebensowenig sind aber auch letztere mit dem Laevulosan identisch, und es muss daher angenommen werden, dass dieselben mindestens dem Molekül 2 ($C_6H_{10}O_5$) entsprechen.

Es erübrigt noch zu erwähnen, dass sämmtliche Inulinderivate beim Kochen mit Wasser sich hydratisiren, und zwar umso leichter, je niedriger sie sind. Die nach rechts rotirenden verändern sich in dem angedeuteten Sinne schon beim Stehen in wässeriger Lösung.

Ein Product mit dem Rotationsvermögen $[\alpha]j = +30{\cdot}68°$ gab
in der frisch bereiteten wässerigen Lösung . . . . $a = +7{\cdot}04$,
nach fünftägigem Stehen . . . . . $a = +3{\cdot}1$,
nach dreistündigem Kochen . . . . . $a = -4{\cdot}8$,
nach weiterem sechsstündigen Kochen . . . . . $a = -6{\cdot}9$,

---

Einwirkung verdünnter kochender Schwefelsäure auf Inulin.

Es musste uns selbstverständlicherweise interessiren zu erfahren, ob auch bei der Behandlung des Inulins mit verdünnten kochenden Säuren sich dieselben oder analoge Zwischenglieder nachweisen lassen, umsomehr als Dragendorf bereits für das eine derselben, das Metinulin, den Nachweis mit Sicherheit erbrachte und die Vermuthung ausspricht, dass Inulin bei seinem Übergange in Laevulose eine Reihe solcher Zwischenglieder liefere.[1]

Verzuckerungsversuche des Inulins mit Hilfe verdünnter Säuren wurden zwar von Dragendorf und Anderen bereits unternommen, aus den wenigen Daten lässt sich aber nur entnehmen, dass der Hydratationsprocess sehr rasch vor sich geht. Über die Art und Natur der eventuell dabei sich bildenden Zwischenglieder vermag man aus denselben nichts zu folgern.

Um über den Verlauf des Processes ein möglichst klares und vollständiges Bild zu gewinnen, haben wir die Versuche in folgender Weise ausgeführt:

---

[1] a. a. O. pag. 80.

Eine genau gewogene Menge bei 100° C. getrockneten, möglichst reinen Inulins wurde auf ein bestimmtes Volumen gelöst und in aliquoten Antheilen mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass die Gesammtlösung einer $^1/_2$procentigen Säure entsprach.

Die derart vorbereiteten Proben wurden auf dem kochenden Wasserbade durch verschieden lange Zeit digerirt, hierauf mit kohlensaurem Baryt in der Kochhitze abgesättigt, filtrirt, gewaschen und das Filtrat in allen Fällen auf dasselbe Volumen gebracht. Von diesen Lösungen wurde nun die Rotation ermittelt und in einem aliquoten Antheil das Kupferreductionsvermögen bestimmt. In dieser Weise wurden zwei Versuchsreihen, das einemal mit einer verdünnteren, das anderemal mit einer concentrirteren Inulinlösung vorgenommen, deren Ergebnisse wir nachstehend verzeichnen:

Erste Versuchsreihe. 23. 1180 Grm. trockenes Inulin wurden auf 500 CCtm. Wasser gelöst und je 50 CCtm. Wasser dieser Lösung unter den oben angegebenen Bedingungen durch 5, 10, 15, 30 Minuten, 2, 4 und 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die neutralisirten Filtrate besassen in allen Fällen dasselbe Volumen, nämlich 100 CCtm., und von je 5 CCtm. derselben wurde der Reductionswerth ρ ermittelt.

Dauer des Erhitzens	$a =$ abgelesene Scalentheile	$\rho =$ Grm. Kupfer von 5 CCtm. Filtrat
Ursprüngliche Lösung	—2·495	—
Nach 5 Minuten	—3·40	0·07382
„ 10 „	—5·18	0·19778
„ 15 „	—5·315	0·20026
„ 30 „	—5·46	0·20020
„ 2 Stunden	—5·495	0·20462
„ 4 „	—5·46	0·20550
„ 8 „	—5·295	0·20600

Zweite Versuchsreihe. 34·616 Grm. trockenes Inulin wurden auf 200 CCtm. gelöst und von dieser Lösung je 20 CCtm. in in der gleichen Weise wie bei dem ersten Versuche nach dem Versetzen mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Die abgesättigten Lösungen wurden auch hier auf 100 CCtm. verdünnt und von je 3 CCtm. des Filtrates der Reductionswerth festgestellt.

Dauer des Erhitzens	$a =$ abgelesene Scalentheile	$p =$ Grm. Kupfer von 3 CCtm. Filtrat
Ursprüngliche Inulinlösung	—3·73	—
Nach 5 Minuten	—7·055	0·15794
„ 10 „	—7·955	0·18118
„ 15 „	—7·910	0·18229
„ 30 „	—7·71	0·18433
„ 2 Stunden	—7·70	0·18502
„ 4 „	—7·66	0·18630
„ 8 „	—7·59	0·18714

Wenn man auf Grund unserer Versuche, welche den Beweis liefern, dass das Reductionsvermögen der dextrinähnlichen Umwandlungsproducte des Inulins ein sehr geringes ist, die Annahme macht, dass die gesammte Reduction der verzuckerten Lösung nur der gebildeten Laevulose zuzuschreiben ist, so vermag man aus den gefundenen experimentellen Daten einerseits die Menge der entstandenen Laevulose, anderseits die Menge des unverändert gebliebenen Inulins und endlich das specifische Drehungsvermögen der Gesammtlösung durch Rechnung zu ermitteln. Die Berechnung der Laevulose aus der Menge des reducirten Kupfers wurde mit Hilfe der von R. Lehmann aufgestellten Reductionstabelle für Laevulose (Stammer's Zeitschrift des Vereines für Rübenzucker-Industrie, 34. Bd. 1884, S. 1003) ausgeführt. Die so berechneten Werthe finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Erste Versuchsreihe					Zweite Versuchsreihe				
Dauer des Erhitzens	Gebildete Laevulose Grm.	Unverändertes Inulin Grm.	Procente an verzuckertem Inulin	Drehungsvermögen der Lösung $[\alpha j] =$	Dauer des Erhitzens	Gebildete Laevulose Grm.	Unverändertes Inulin Grm.	Procente an verzuckertem Inulin	Drehungsvermögen der Lösung $[\alpha j] =$
0	—	100	—	—37·28	—	—	100	—	—37·28
5 Min.	0·7732	1·610	30·09	—49 16	5 Min.	3·0099	0·4517	78·25	—64·78
10 „	2·3178	0·2258	90·23	—70·36	10 „	3·5050	0·3071	91·12	—72·09
15 „	2·3506	0·1963	91·51	—72·10	15 „	3·5270	0·2873	91·70	—71·65
30 „	2·3498	0·1970	91·47	—74·06	30 „	3·5622	0·2556	92·61	—69·77
2 Std.	2·4097	0·1431	93·81	—74·36	2 Std.	3·5876	0·2328	93·27	—69·63
4 „	2·4194	0·1344	94·18	—73·86	4 „	3·6154	0·2078	93·99	—69.22
8 „	2·4260	0·1284	94·44	—71·61	8 „	3·6326	0·1923	94·44	—68·40

Die vorstehenden Tabellen lassen, insbesondere graphisch dargestellt (Fig. 1 und 2, der beigefügten Tafeln), deutlich erkennen, dass der Verzuckerungsprocess zu Beginn ausserordentlich rasch verläuft. In den ersten 5 und 10 Minuten steigt sowohl die Curve für die Reduction, als auch jene für die Rotation sehr steil an, dagegen macht sich für die späteren Zeitabschnitte ein etwas verschiedener und dadurch sehr charakteristischer Verlauf derselben bemerkbar. Während jene für die Reductionsfähigkeit stetig, wenn auch sehr langsam steigt, zeigt sich, dass die Curve für das Drehungsvermögen, nachdem sie ein Maximum erreicht hat, langsam zwar, aber deutlich fällt. Hält man diese beiden Thatsachen zusammen, so ergibt sich, dass mit der zunehmenden Entstehung an Fruchtzucker die Bildung eines zweiten Körpers Hand in Hand geht, dessen Drehungsvermögen ein der Laevulose entgegengesetztes sein muss; es bildet sich also bei der Verzuckerung des Inulins neben dem Fruchtzucker auch ein schwach rechtsdrehendes Verwandlungsproduct, zweifelsohne eines jener dextrinähnlichen Endglieder, wie sie beim Erhitzen des Inulins aus demselben entstehen und von uns früher ausführlich beschrieben wurden. Wir haben diese letzten, nichthydratisirten Umwandlungsproducte des Inulins als Körper charakterisirt, welche durch ihre ausserordentlich grosse Löslichkeit in starkem Alkohol gekennzeichnet sind und daher von gleichzeitig vorhandenem Fruchtzucker nicht getrennt werden können. Dieser Umstand macht es erklärlich, dass wir nicht im Stande waren, diese Substanzen aus der verzuckerten Lösung möglichst rein zu isoliren und sie in Bezug auf die Übereinstimmung ihrer Eigenschaften mit jenen beim Erhitzen des Inulins entstehenden Körpern zu prüfen. Dass aber bei der Hydratisirung des Inulins, analog wie bei der Stärke, neben dem Zucker noch dextrinartige Spaltungsproducte, von der Formel n $(C_6H_{10}O_5)$, überhaupt entstehen, lässt sich für die ersten Stadien des Verzuckerungsprocesses, wobei noch die durch Alkohol fällbaren, hochmolecular zusammengesetzten Glieder auftreten, direct beweisen. Unterbricht man beispielsweise nach 5 Minuten langer Einwirkung den Process und versetzt die neutralisirte und stark eingeengte Lösung mit 95% Alkohol, so erhält man einen weissen flockigen Niederschlag, der sich nach wiederholtem Umfällen als ein Körper erweist, welcher seiner

Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach vollkommen identisch ist mit einem von unseren früher erwähnten, schwach linksdrehenden Umwandlungsproducten des Inulins. Ein auf diese Art unter den Bedingungen der ersten Versuchsreihe erhaltenes Product besass folgende Eigenschaften:

$$L = 100 \qquad c = 0{\cdot}9253 \qquad a = -0{\cdot}705$$
$$[\alpha]\,j = -26{\cdot}32$$
$$S = 0{\cdot}4812 \qquad R = 0{\cdot}0828 \qquad R_1 = 0{\cdot}1720.$$

Wie wir schon hervorgehoben haben, lässt sich aus den in den Tabellen enthaltenen Zahlenwerthen ohneweiters folgern, dass die in den späteren Zeitabschnitten neben dem Fruchtzucker auftretenden Umwandlungsproducte rechtsdrehend sein müssen. Für chemisch reine Laevulose ist, wie später noch gezeigt werden soll, das $[\alpha]\,j = 89{\cdot}74$ für $t = 20°$, und bei Zugrundelegung dieser Zahl rechnet sich aus den oben erwähnten Daten für den neben dem Fruchtzucker gebildeten Körper in dem Stadium, wo die Rotationscurve ihr Maximum erreicht hat, ein Drehungsvermögen gleich Null, während demselben in der weiteren Folge eine stetig wachsende deutliche Rechtsdrehung zukommt.

Es bildet sich demnach auch bei dem Verzuckerungsprocesse des Inulins eine Reihe von nicht hydratisirten Zwischengliedern, die, soweit ein directer Vergleich möglich ist, in ihren Eigenschaften mit jenen aus dem Inulin durch Erhitzen gewonnenen übereinstimmen.

Zweifelsohne ist die Abnahme in der Polarisation zum geringen Theile auch darauf zurückzuführen, dass bei längerer Einwirkung der verdünnten Säure auf das Inulin unter anderem auch etwas Laevulinsäure gebildet wird. Die Lösung wird nach mehrstündiger Behandlung zum Beweise dessen, dass weitergehende Zersetzungen sich abspielen, mehr und mehr dunkelgefärbt, und es lässt sich auch nach dem Absättigen mit kohlensaurem Baryt im Filtrat stets eine bemerkenswerthe Menge an gelösten Barytsalzen nachweisen. So wurde in der ersten Versuchsreihe bei achtstündiger Behandlung in 50 CCtm. des abgesättigten Filtrates eine Barytmenge gefunden, welche 0·0151 Grm. Baryumsulfat entsprach.

Bemerkenswerth erscheint uns ferner noch die aus den obigen Versuchsdaten hervorgehende Thatsache, dass in der verdünnteren Lösung die Verzuckerung anfangs weniger rasch verläuft, als in den concentrirteren.

Über krystallisirte Laevulose.

Jungfleisch & Lefranc, welche bekanntlich zuerst die Laevulose in reinem krystallisirten Zustande dargestellt haben[1], beschreiben dieselbe als eine in feinen seidenglänzenden Nadeln, die gewöhnlich kugelförmig um einen Mittelpunkt angeordnet erscheinen, erhältliche Substanz, deren Schmelzpunkt bei 95° C. liegt und die, vom Alkohol befreit, nur wenig hygroskopisch ist. Dem entgegen behauptet A. Herzfeld, der sich nach den beiden genannten französischen Chemikern sehr eingehend mit der Darstellung krystallisirter Laevulose beschäftigt hat[2], dass die vom Alkohol gänzlich befreite feste Substanz noch ausserordentlich hygroskopisch bleibt, und dass es ihm aus diesem Grunde auch nicht gelang, die Krystalle, welche zum Theile sehr gut ausgebildet waren, in einer messbaren Form aufzubewahren.

Die im Vorhergegangenen beschriebene Arbeit über das Inulin gab uns Veranlassung, auch die Gewinnung der reinen krystallisirten Laevulose in den Kreis unserer Versuche zu ziehen, und es gelang uns, diese Zuckerart in einer Form darzustellen, dass die bisher noch ausstehende krystallographische Bestimmung mit ihr ausgeführt werden konnte.

Es sei uns zunächst gestattet, Einiges aus den Erfahrungen, die wir bei der Darstellung der krystallisirten Laevulose gesammelt haben, mitzutheilen.

Gelegentlich der ersten Darstellung hielten wir uns bezüglich der Verzuckerung des Inulins genau an die von Herzfeld (a. a. O.) gegebene Vorschrift, indem wir das Erhitzen mit $^1/_2\%$ Schwefelsäure ebenfalls 10 Stunden lang fortsetzten, nach dem Absättigen mit kohlensaurem Baryt das Filtrat auf ein kleines Volumen einengten und durch Fällen mit Alkohol von den in

[1] Compt. rend. 93, 547.

[2] Stummer Zeitschr. d. Vereines f. Rübenzucker-Ind. 34. Bd. 1884 S. 435.

Lösung befindlichen Barytsalzen reinigten. Der aus der alkoholischen Lösung nach dem Verdunsten des Alkohols resultirende Syrup erstarrte nach mehrmonatlichem Stehen über concentrirter Schwefelsäure allmälig zu einem aus langen, asbestartig verfilzten, seidenglänzenden Nadeln bestehenden Krystallbrei, aus dem sich sehr leicht durch Umkrystallisiren mit käuflichem absolutem Alkohol die Laevulose in reinem Zustande gewinnen liess. Zu diesem Behufe wurden je 50 Grm. des festen dunkelgefärbten Krystallbreies in 200 CCtm. Alkohol am Rückflusskühler gelöst, die alkoholische Lösung nach dem Erkalten noch wenigstens 24 Stunden stehen gelassen, wobei sich stets dunkle, zähflüssige Massen abschieden, und die von den letzteren klar abgegossene Lösung in bedeckten Bechergläsern zur Krystallisation hingestellt. Nach einigen Tagen begannen sich an den Wänden feine nadelförmige Krystalle abzuscheiden, die sich ziemlich rasch mehrten und schliesslich nahezu die Hälfte der in Lösung überführten Rohkrystallmasse ausmachten. Diese erste schwach gelb gefärbte Krystallisation wurde neuerlich aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und, nachdem das Umkrystallisiren viermal wiederholt war, resultirte die Laevulose in wohlausgebildeten, wasserhellen, wenig hygroskopischen Krystallen.

Einmal auf diese Weise in den Besitz von krystallisirter Laevulose gelangt, gestaltete sich bei den späteren Darstellungen die ganze Operation viel weniger zeitraubend, indem man schon in einem viel früheren Stadium der Gewinnung durch Eintragen von geringen Mengen an krystallisirter Laevulose in die alkoholische Lösung des Syrupes krystallinische Ausscheidungen hervorzurufen vermochte.

Auf Grund der früher beschriebenen Wahrnehmungen, die wir bei der Verzuckerung des Inulins machten, operiren wir jetzt in folgender Weise:

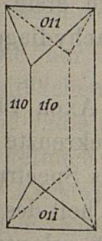
Aus einer abgewogenen Menge reinen Inulins wird mit Hilfe einer $^1/_2\%$ Schwefelsäure eine ungefähr 18 bis 20% Lösung hergestellt und diese im Maximum eine Stunde lang auf dem kochenden Wasserbade digerirt. Diese Zeit ist, wie wir gezeigt haben, mehr als ausreichend, um das Inulin nahezu vollständig zu verzuckern, und liefert dabei noch wenig gefärbte, fast wasserhelle Zuckerlösungen, aus denen sich leicht

helle Syrupe gewinnen lassen. Nach dem Absättigen mit kohlensaurem Baryt wird filtrirt, und das Filtrat auf einem nicht zur vollen Kochhitze angeheizten Wasserbade langsam zum Syrup eingeengt. Behufs möglichst weitgehender Entwässerung wird derselbe entweder längere Zeit über Schwefelsäure stehen gelassen, oder, was schneller zum Ziele führt, vorher in absolutem Alkohol gelöst, und die filtrirte Lösung nach dem Verdunsten des Alkohols einige Tage im Exsiccator aufbewahrt. Von dem auf diese Art dargestellten, sehr zähflüssigen, schwach gelb gefärbten Syrup werden ungefähr 50 Grm. in 200 CCtm. käuflichem absolutem Alkohol heiss gelöst, die Lösungen nach dem Erkalten und 24 Stunden langem Stehenlassen klar abgegossen und, nachdem man einige Kryställchen von reinem Fruchtzucker eingetragen, in einem bedeckten Becherglase sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen beginnt die krystallinische Ausscheidung, und wenn dieselbe keine Bereicherung mehr erfährt, werden die Krystalle an der Pumpe auf einem Trichter abgesaugt und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Von einem auf diese Weise mit besonderer Sorgfalt dargestellten Präparate hatte Herr Dr. M. Schuster, Privatdocent der k. k. Universität in Wien, die Güte, eine krystallographische Bestimmung auszuführen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren besten Dank abstatten. Die uns zur Verfügung gestellte Beschreibung lautet:

„Das Krystallsystem des dargestellten Fruchtzuckers ist rhombisch. Die einzeln aufgewachsenen Individuen sind vorwiegend prismatisch entwickelt, während die zu lockeren Gruppen vereinigten Krystalle zumeist pyramidalen Habitus besitzen. Wie die beifolgenden Figuren (1—3) veranschaulichen

Fig. 1.



(Prismatischer Typus.)

Fig. 2.

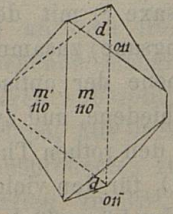
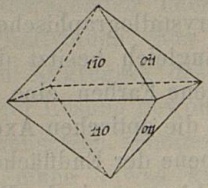


Fig. 3.



(Octaëdrischer Typus.)

sollen, besteht aber deren Form in beiden Fällen hauptsächlich nur aus der Combination zweier Prismen, von denen das eine, glattere und glänzendere (*m*), gewöhnlich vorherrscht und daher in zweierlei Kanten zusammentritt, das zweite, mit einer weniger glänzenden Oberfläche versehene (*d*), mehr untergeordnet auftritt und die von den vorherrschenden Prismenflächen gebildete Säule dachförmig abschliesst.

Die Krystalle sehen dann einer einfachen Barytcombination nicht unähnlich.

Wird *m* als verticales Grundprisma (110) aufgefasst und diesem die gebräuchliche Stellung ertheilt, wonach die längere Diagonale des rhombischen Querschnittes quer gestellt erscheint, und dementsprechend *d* als das zugehörige Längsdoma (011) angesehen, so berechnet sich aus den durch Messung mit Hilfe des Reflexionsgoniometers bestimmten Winkelabständen der Flächennormalen von *m* und *d*, nämlich:

$$110 : 1\bar{1}0 = 77°22'$$

und $$011 : 0\bar{1}1 = 84°24'$$

das Axenverhältniss a : b : c = 0·800673 : 1 : 0·906744. Der Normalenwinkel der Flächen *m* und *d* untereinander wurde im Mittel zu 65°10′ gemessen in vollkommener Übereinstimmung mit dem aus dem soeben angeführten Axenverhältnisse, respective den Grundwinkeln dafür berechneten Werthe.

In anderen, mehr gelegentlich und untergeordnet auftretenden Flächen gab sich eine Tendenz zu hemimorpher Entwicklung zu erkennen.

Auch Zwillinge waren öfter zu beobachten, und zwar theils solche nach einem Querdoma, theils solche nach dem Grundprisma (*m*).

In optischer Beziehung verhalten sich die Krystalle schwach zweiaxig, und zwar fällt die positive erste Mittellinie (die optische Elasticitätsaxe c) mit der Brachydiagonalen (der krystallographischen Längsaxe) zusammen.

Zugleich besitzt die Ebene der optischen Axen für verschiedene Farben eine verschiedene, und zwar gekreuzte Lage, indem die optischen Axen für den rothen Theil des Spectrums in der Ebene der Endfläche (001), für den violeten Theil des Spectrums hingegen in der Ebene der Längsfläche (010) gelegen sind.

Da gleichzeitig der Axenwinkel in beiden Fällen nur wenige Grade beträgt, für Strahlen mittlerer Brechbarkeit mithin gleich Null ist, so vereinigen sich die von den verschiedenen Farbenstrahlen im convergenten polarisirten Lichte hervorgerufenen Interferenzcurven zu einem Gesammtbilde, welches von dem eines optisch einaxigen Krystalles mitunter absolut nicht zu unterscheiden ist.

Das Interesse, welches sich in krystallographischer Beziehung an diese Erscheinung knüpft, wird in einer etwas ausführlicheren Notiz in einem der nächsten Hefte des Bandes IX der „Mineralogischen und petrographischen Mittheilungen" von Tschermak einigermassen beleuchtet werden, wo auch nähere Messungsdaten und ein kurzer Vergleich der vorliegenden mit den bereits früher in optischer und krystallographischer Hinsicht untersuchten Zuckerarten seinen Platz finden soll. Hier sei nur soviel bemerkt, dass die vorstehend beschriebenen Krystalle von allen bisher gemessenen Zuckerkrystallen sich in beiden Eigenschaften ziemlich wesentlich und auffallend unterscheiden.

Hingegen zeigen sie in ihrem optischen Verhalten grosse Ähnlichkeit mit gewissen Mischungen der beiden Seignettesalze, des weinsauren Ammoniak-Natron und des weinsaueren Kali-Natron, ein Umstand, welcher vielleicht der Erwähnung werth ist.

Denn wenn es gestattet ist, daraus einen Schluss zu ziehen, so wäre danach, gleichwie bei jenen Salzen, die Existenz zweier miteinander isomorpher Laevulosearten zu erwarten, welche beide rhombisch krystallisiren, sich aber dadurch optisch unterscheiden müssten, dass in der einen Art Fruchtzucker die optische Axenebene mit der Endfläche, in der anderen mit der Längsfläche zusammenfällt.

Die nur selten an dem frei herausragenden Theile mit Krystallflächen versehenen stengligen Individuen, aus denen sich die radialstrahligen sphärolithischen Aggregate des noch stark gelblich gefärbten, aus übersättigter Lösung gewonnenen ersten Krystallisationsproductes zusammensetzen, scheinen, den optischen Eigenschaften zufolge, nur einen etwas anderen Typus, und zwar einen zur etwas unvollkommenen Ausbildung

gelangten Krystallisationszustand derselben Substanz darzustellen."

Mit einer Probe desselben Präparates wurde ferners auch eine Elementaranalyse ausgeführt. Die Substanz war durch Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebracht worden, und es lieferten 0·2135 Grm. 0·3123 Grm. Kohlensäure und 0·1289 Wasser.

Dies entspricht

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_6$
Kohlenstoff	39·89%	40·00%
Wasserstoff	6·70%	6·66%

Die aus der alkoholischen Lösung gewonnenen Krystalle stellen daher eine wasserfreie Verbindung dar, welche der Formel $C_6H_{12}O_6$ entspricht.

R. Lehmann hat bereits in einer sehr ausführlichen Arbeit (a. a. O.) das Reductionsvermögen der reinen Laevulose festgestellt und die Ergebnisse seiner Bestimmungen in einer grösseren Tabelle zusammengestellt. Da er jedoch die den einzelnen Versuchen zu Grunde liegenden Substanzmengen auf indirectem Wege feststellen musste, so schien es uns nicht unwichtig, durch einige Bestimmungen, bei denen die in Anwendung gebrachte Substanz direct durch Wägung ermittelt wurde, die Werthe der Lehmann'schen Reductionstabelle für Laevulose zu controliren. Die nachstehend verzeichnete Zusammenstellung liefert den Beweis, dass der genannte Experimentator die Reductionswerthe mit ausserordentlicher Schärfe und Sicherheit festgestellt hat. Behufs weiterer Variirung haben wir in allen Fällen die Reduction nach Märcker's Methode[1] ausgeführt.

Von einer Lösung, die in 50 CCtm. genau 1.1628 Grm. vollkommen trockener Laevulose enthielt, wurde der Reihe nach in 1, 2, 3, 4 und 5 CCtm. der Flüssigkeit das Kupferreductionsvermögen ermittelt. Es resultirten hiebei aus:

---

[1] Landw. Vers. Stat. 25. Bd. S. 115.

Grm. Substanz	Gefunden	Aus Lehmann's Tabelle gerechnet
1 CCtm. = 0·023256	0·04790 Grm. Cu	0·04771 Grm. Cu.
2 „ = 0·046512	0·08700 „ „	0·08690 „ „
3 „ = 0·069768	0·12540 „ „	0·12504 „ „
4 „ = 0·093024	0·16230 „ „	0·16219 „ „
5 „ = 0·116280	0·19820 „ „	0·19806 „ „

Ebenso haben wir mit Hilfe eines Schmidt-Haensch'schen Halbschatten-Apparates für mittleres gelbes Licht das specifische Drehungsvermögen eines reinen Präparates festgestellt und dabei folgende Werthe erhalten:

L = 200 Mm. α (Mittel aus 20 Ablesungen) = —6·561.
c = 3·6555 Grm. t = 22° C.

Daraus rechnet sich für

$$(\alpha)j = -89{\cdot}74°.$$

A. Herzfeld hat auf Grund seiner sehr umfassenden Untersuchung (a. a. O.) über das Drehungsvermögen der Laevulose für $(\alpha)D = -77{\cdot}81°$ bei t = 20° C. gefunden. Rechnet man aus diesem Werthe mit Zugrundelegung des Factors 1·129, welcher bekanntlich das Verhältniss von $\alpha D : \alpha j$ bei Zuckerlösungen ausdrückt, das $(\alpha)j$, so findet man für dasselbe —87·84°.

Rückblick.

1. Inulin liefert beim Erhitzen in Glycerin oder für sich und beim Behandeln mit verdünnten kochenden Säuren analog der Stärke dextrinartige Umwandlungsproducte.

2. Die beim Kochen mit verdünnten Säuren entstehenden Umwandlungsproducte scheinen, so weit sie direct vergleichbar sind, mit den durch Erhitzen entstandenen identisch zu sein.

3. Diese dextrinähnlichen Producte sind von einander sowohl in Bezug auf das Drehungsvermögen, als auch hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser und Alkohol, sowie durch ihr Verhalten gegen Barythydrat verschieden.

Bei niedrigen Temperaturen kommen in den genannten Lösungsmitteln schwer lösliche, in ihrem Verhalten noch

dem Inulin ähnliche Derivate zur Bildung. Bei steigender Temperatur resultiren zunächst dem Metinulin und Inuloïd identische Producte, die in Wasser leicht löslich sind und durch Barytwasser nicht mehr gefällt werden, späterhin entstehen nur mehr schwach nach links rotirende und solche, die kein Drehungsvermögen besitzen, und bei den höchsten noch einhaltbaren Temperaturen bilden sich bereits nach rechts drehende, in Alkohol lösliche Derivate.

Das Rotationsvermögen bewegt sich zwischen $(\alpha)j = -41{\cdot}5°$ für das unveränderte Inulin bis $[\alpha]j = +30{\cdot}68°$ für das noch nachweisbare Enddextrin.

4. Die nicht rotirenden Inulinderivate sind mit dem Laevulosan nicht identisch.

5. Die Verzuckerung wässeriger Inulinlösungen durch verdünnte Säuren geht sehr rasch von statten und erreicht, je nach der Concentration, bereits nach 15—30 Minuten beinahe das Maximum.

Im Verlaufe des Processes entstehen gleichzeitig mit dem Fruchtzucker den vorerwähnten analoge, schliesslich auch rechts rotirende dextrinartige Umwandlungsproducte.

6. Laevulose krystallisirt aus alkoholischen Lösungen in harten, wenig hygroskopischen, wohl ausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems.

Das Molekül der aus Alkohol krystallisirten Laevulose entspricht der Formel $C_6H_{12}O_6$.

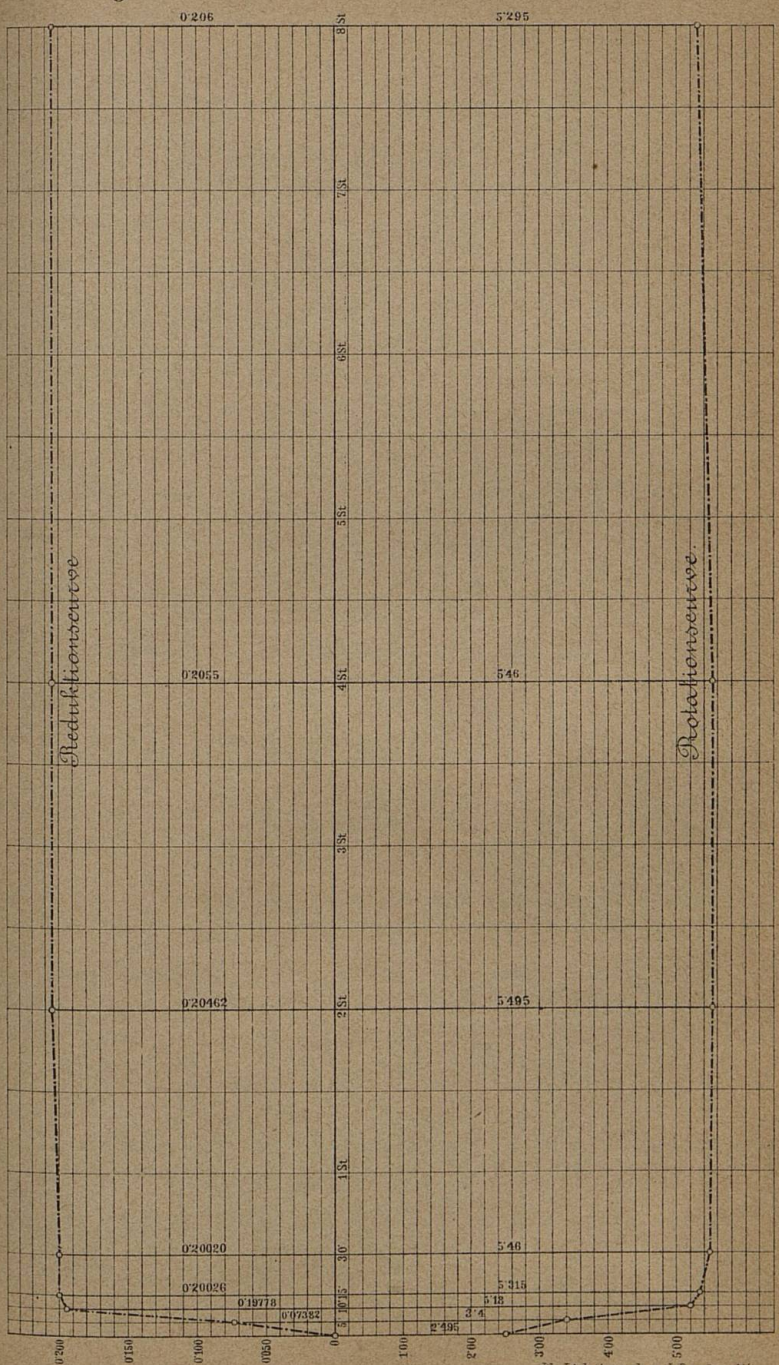


Fig. 1.
Erste Versuchsreihe.

Ph. Lith. Anstalt v. J. Barth in Wien.

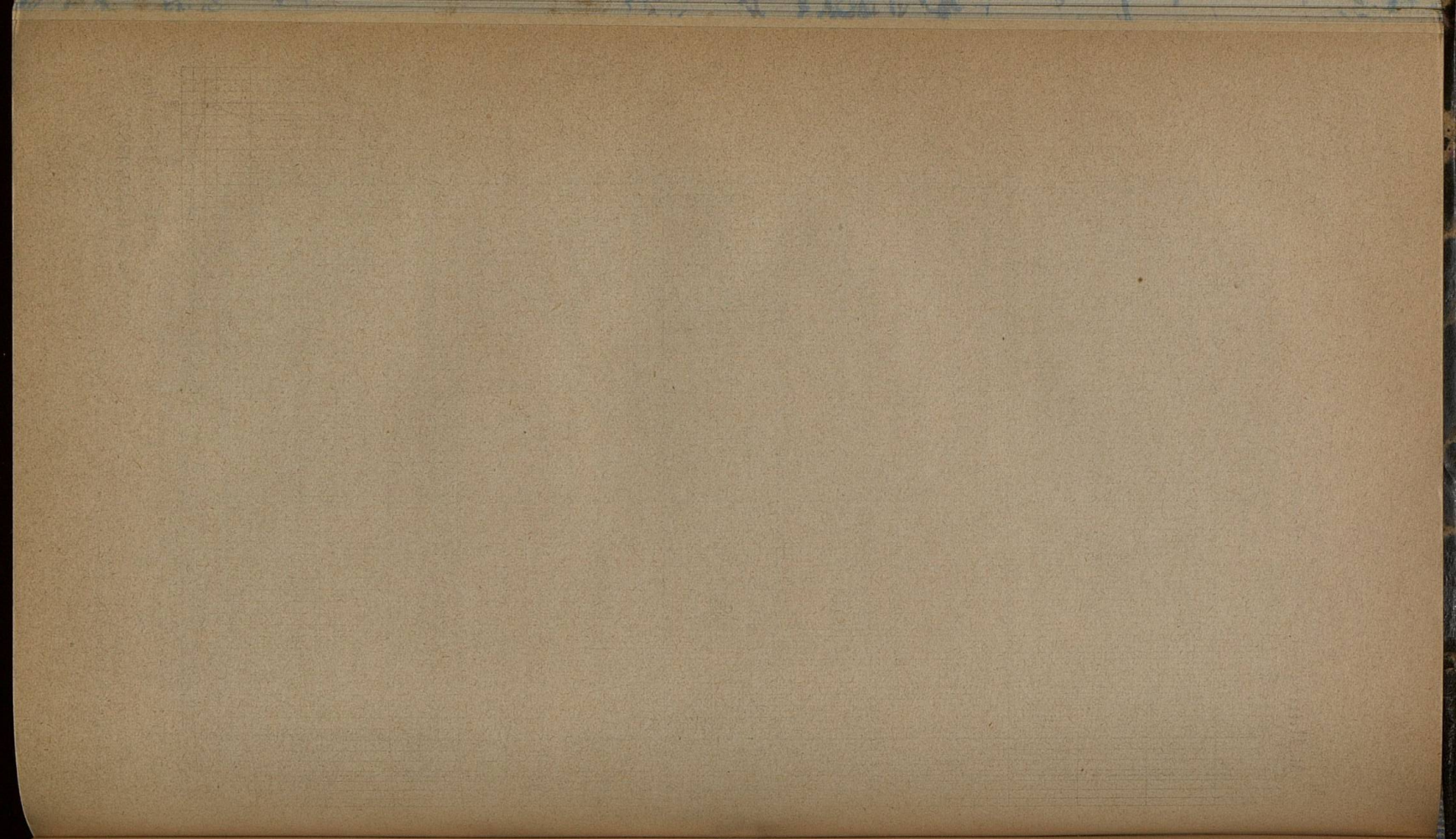
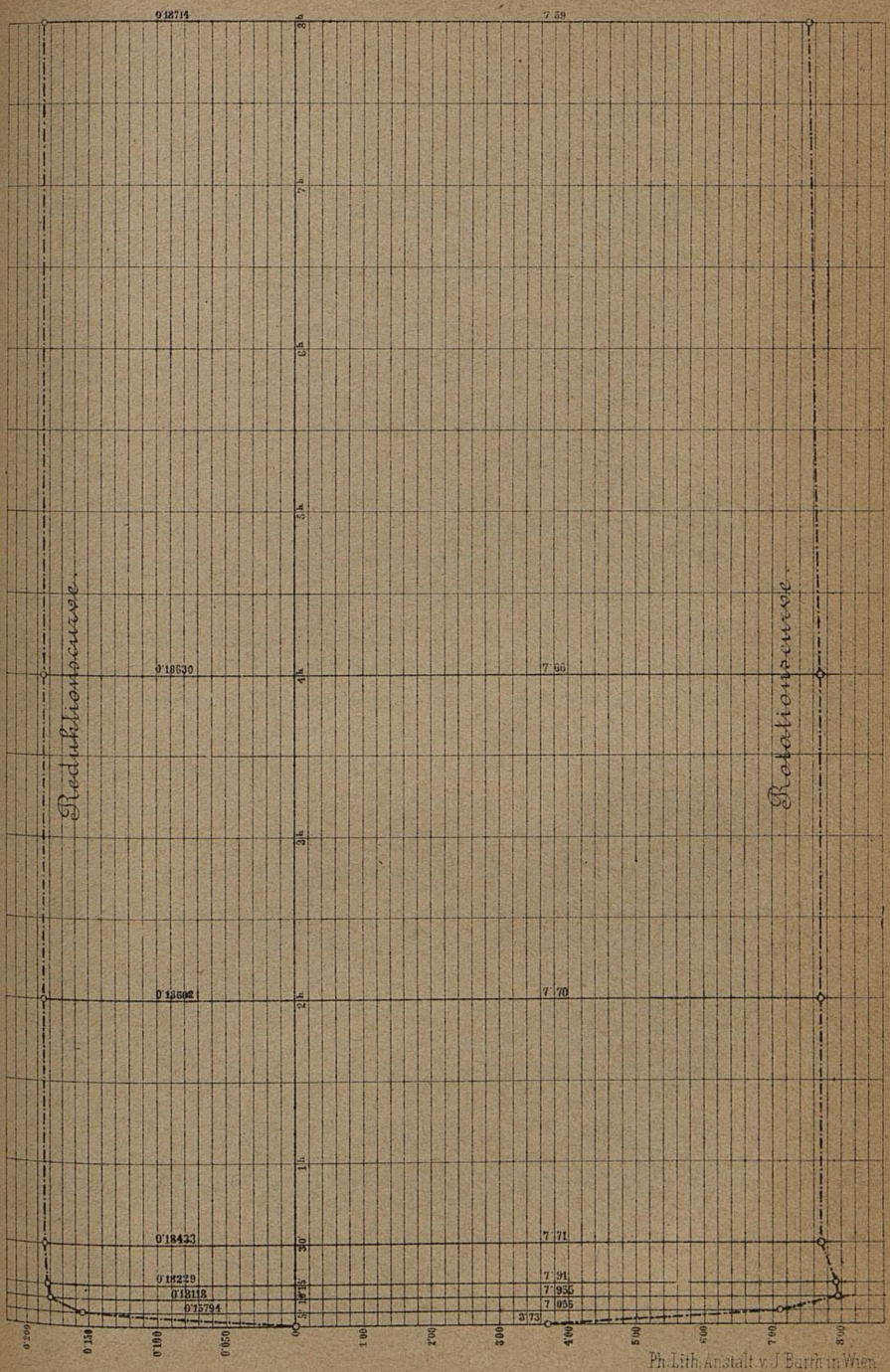


Fig. 2.
Zweite Versuchsreihe



Ph. Lith. Anstalt v. J. Barth in Wien.

Über die Einwirkung von Brom auf Allylalkohol.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von **Isidor Fink.**

(Aus dem chem. Universitätslaboratorium des Prof. Ad. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1887.)

In den Arbeiten von Markownikoff[1] und von Tollens[2] über die Einwirkung von Brom auf Allylalkohol ist nur das Dibromhydrin $C_3H_6OBr_2$ als Einwirkungsproduct beobachtet, und der eventuellen Gegenwart von Wasser bei der Bromirung keine andere Bedeutung beigelegt worden, als dass sie die Heftigkeit der Reaction abschwächt. Erst in den Abhandlungen von Lieben und Zeisel[3] über Condensationsproducte der Aldehyde wurde hervorgehoben, dass bei der Bromirung ungesättigter Alkohole in Gegenwart von Wasser erhebliche Mengen Bromwasserstoff in das Lösungswasser übergehen, so dass bei Bromirung von Crotonylalkohol circa 37%, bei der von Tiglylalkohol sogar 67% des bis zur Entfärbung zugesetzten Broms Bromwasserstoff bilden.

Herr Prof. Lieben forderte mich auf bei dem leichter beschaffbaren Allylalkohol die Einwirkung des Broms, sei es bei Ausschluss, sei es bei Gegenwart von Wasser, genauer zu untersuchen und namentlich zu ermitteln, welche andere Producte unter gleichzeitiger Bildung von Bromwasserstoff neben Dibromhydrin entstehen.

Ich fand nun, ebenso wie Lieben und Zeisel bei den homologen Alkoholen gefunden hatten, dass auch Allylalkohol

---

[1] Zeitschr. f. Ch. u. Pharm. 1864.

[2] Ann. d. Ch. u. Ph. 156.

[3] Monatsh. f. Ch. 1880 S. 829 und 1886 S. 58.

stets gleich viel Brom aufnimmt, einerlei, ob er bei Gegenwart oder Ausschluss von Wasser bromirt wird. In beiden Fällen bleibt jedoch die aufgenommene Brommenge hinter der theoretisch nach der Gleichung

$$C_3H_6O + Br_2 = C_3H_6OBr_2$$

berechneten um circa 8% zurück. Der Grund dürfte wohl nur in einer Verunreinigung des angewandten Allylalkohols liegen, und zwar konnte die Gegenwart eines gesättigten primären Alkohols (wahrscheinlich Propylalkohol) nachgewiesen werden.

Bei trockener Bromirung entsteht lediglich nur Dibromhydrin, dessen Siedepunkt unter 17 Mm. Druck ich bei 118° gefunden habe. Wird die Bromirung bei Gegenwart von Wasser vorgenommen, so entsteht ausser Dibromhydrin auch noch Monobromhydrin und Bromwasserstoff. Der Siedepunkt des Monobromhydrins wurde bei 138° unter 17 Mm. Druck gefunden, liegt also niedriger als man hätte erwarten können. Trotzdem kann ich mit Rücksicht auf die Zusammensetzung $C_3H_7BrO_2$ und das chemische Verhalten dieses Körpers, der beim Kochen mit Wasser Glycerin liefert, mit Natriummethylat ein Methylin mit essigsaurem Silber und Essigsäure Triacetin gibt, nicht zweifeln, dass er wirklich Monobromhydrin ist.

Die bei der Bromirung gebildete Bromwasserstoffsäure betrug circa 45% des angewandten Broms, und zwar erwies sich ihre Menge so ziemlich unabhängig von dem Grade der Verdünnung und von der Temperatur. Ihr reichliches Auftreten ist theils aus der Bildung des Monobromhydrins (an Stelle von Dibromhydrin) zu erklären, theils aber auch auf den Umstand zurückzuführen, dass sowohl Di- als Mono-bromhydrin in wässeriger Lösung leicht (z. B. beim Schütteln mit kohlensaurem Kalk) Bromwasserstoff abgeben.

Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Salze der Isovaleriansäure, Methylaethylessigsäure und Isobuttersäure.

Von **N. Ludwig Sedlitzky.**

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. Dr. A. Lieben.)

(Mit 2 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1887.)

Der Aufforderung des Herrn Professor Lieben folgend habe ich die Löslichkeitsverhältnisse einiger Salze der oben angeführten Säuren untersucht. Ich bediente mich hiebei der im hiesigen Laboratorium dafür eingeführten und von Dr. Raupenstrauch beschriebenen Methode.[1]

Um eine vollständige Sättigung, jedoch nicht Übersättigung der Lösungen herbeizuführen, wurden die Bestimmungen stets nach der Erwärmungs- und Abkühlungsmethode durchgeführt. Schwer lösliche Salze wurden längere Zeit geschüttelt als leichtlösliche.

Die Gewichtstheile Salz, welche mit hundert Gewichtstheilen Wasser eine gesättigte Lösung bilden, sind als Löslichkeitszahl angeführt.

Die Wägungen sind auf den luftleeren Raum umgerechnet.

Isovaleriansaures Silber.

Über die Löslichkeit dieses Salzes fand ich folgende Angaben von Erlenmeyer und Hell[2]: „100 Theile Wasser lösen bei 21° 0·185 Theile valeriansaures Silber. In heissem Wasser ist es leichter löslich als in kaltem Wasser."

[1] Monatshefte f. Chem. (1885) S. 563.

[2] A. 160, 268.

Das von mir untersuchte Salz erhielt ich auf folgende Weise:

Ich stellte zuerst nach dem von Erlenmeyer un Hell[1] beschriebenen Verfahren Isovaleriansäure dar.

Von selbst dargestelltem Isobutyljodür ausgehend bereitete ich Isobutylcyanür, aus welchem ich durch Verseifen mit weingeistigem Kali und Zersetzen des Kalisalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure Isovaleriansäure gewann. Dieselbe wurde mit Quecksilber und Bleicarbonat geschüttelt, um in der Säure enthaltenes Jod und Jodwasserstoff zu entfernen. Auf diese Weise erhielt ich eine vollständig reine Valeriansäure, welche von 173—174° überging.

Diese Säure wurde nun in destillirtem Wasser gelöst und mit überschüssigem Silberoxyd so lange gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte. Die wässerige Lösung wurde in der Hitze von dem nicht aufgebrauchten Silberoxyd abfiltrirt und erkalten gelassen. Es schieden sich stark glänzende Krystalle dentritenartig vereinigt, aus. Dieselben wurden, möglichst von Wasser befreit, über Schwefelsäure auf mehreren Schichten Filtrirpapier im Vacuum getrocknet, und durch vorsichtiges Glühen in einem Porzellantiegel und Wägen des metallischen Rückstandes die Silberbestimmung gemacht.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. Analyse: 0·3037 Grm. des Salzes gaben 0·157 Grm. Silber.

II. Analyse: 0·3718 Grm. des Salzes gaben 0·1918 Grm. Silber.

In 100 Theilen des Salzes:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_9AgO_2$
	I	II	
Silber	51·69	51·59	51·65

Die Löslichkeitsbestimmungen dieses Salzes waren wegen seiner geringen Löslichkeit mit einiger Schwierigkeit verbunden.

Das Salz musste 2—2½ Stunden geschüttelt werden, um gesättigte Lösungen zu erzielen. Ferner war eine grössere Menge filtrirter Lösungen erforderlich, um das gelöste Salz bestimmen zu können. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung nach dem Schütteln in ein grösseres aber sehr leichtes, etwa 100—130 Ccm.

[1] A. 160, 266 268.

fassendes Substanzgläschen, welches dann mit einem guteingeriebenen Glasstöpsel verschlossen wurde, mittelst des von Raupenstrauch angegebenen Filtrirapparates filtrirt.

Das in der Lösung enthaltene Salz wurde so bestimmt, dass erstere in einer gewogenen Berliner Schale auf dem Wasserbade vorsichtig abgedampft wurde. Der Salzrückstand wurde dann durch allmäliges Erwärmen und schwaches Glühen zersetzt. Aus dem auf diese Weise erhaltenen Silber wurde die Menge des in der Lösung enthaltenen Salzes berechnet. Die Tabelle I enthält die von mir gefundenen Zahlen der Löslichkeit des isovaleriansauren Silbers.

Tabelle I.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·2	0·1774*	0·1774	0·2	0·1779	0·1774
10·4	0·2128	0·2122	14·2	0·2271	0·2256
15	0·2284*	0·2284	26°	0·2673	0·2682
26	0·2658	0·2682	40	0·319	0·321
44·2	0·334	0·3374	58·5	0·3971	0·3948
58	0·3928*	0·3928	75·2	0·4637	0·4653
68	0·4351	0·4345			
74·5	0·4609	0·4623			

Um die Resultate beider Methoden vergleichen zu können, habe ich aus einigen mit * bezeichneten Zahlen der Erwärmungsmethode für die Löslichkeit des isovaleriansauren Silbers folgende Formel berechnet:

$$S = 0{\cdot}1774 + 0{\cdot}003349\ (t - 0{\cdot}2) + 0{\cdot}000006528\ (t - 0{\cdot}2)^2$$

Mit dieser Formel sind die in der 3. und 6. Spalte angeführten Zahlen berechnet.

Die in der Tabelle I angeführten Resultate zeigen, dass die berechneten Zahlen mit den gefundenen Zahlen befriedigend

übereinstimmen. Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des isovaleriansauren Silbers folgende:

Tabelle II.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	0·17673	0·00341
10	0·21084	0·00354
20	0·24627	0·00367
30	0·28299	0·00380
40	0·32103	0·00393
50	0·36037	0·00406
60	0·40101	0·00419
70	0·44296	0·00432
80	0·48622	

Isovaleriansaurer Kalk.

Anhaltspunkte in Betreff der allgemeinen chemischen Eigenschaften dieses Salzes waren in der Literatur nur wenige zu finden und es mangelten daher auch Angaben über die Löslichkeit des isovaleriansauren Kalks.

Das zur Untersuchung verwendete Salz wurde dargestellt, indem eine Partie der Isovaleriansäure in Wasser gelöst wurde und diese Lösung mit Calciumcarbonat am Rückflusskühler digerirt wurde. Aus dem eingedampften Filtrat schied sich das Kalksalz in Nadeln aus. Zur Analyse wurden dieselben bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die gemachte Calciumbestimmung ergab folgende Resultate:

I. Analyse: 0·5085 Grm. des Salzes gaben 0·2875 $CaSO_4$.

II. Analyse: 0·4635 Grm. des Salzes ergaben 0·2635 $CaSO_4$.

In 100 Theilen des wasserfreien Salzes:

	Gefunden		Berechnet für $Ca(C_5H_9O_2)_2$
	I	II	
Calcium.....	16·63	16·72	16·53

Zur Bestimmung der Salzmenge in der Lösung wurde letztere in eine gewogene Platinschale gebracht, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, um das Salz in schwefelsauren Kalk zu verwandeln, und am Wasserbade vorsichtig abgedampft.

Die überschüssige Schwefelsäure wurde dann in einer Muffel abgeraucht und der Rückstand mit Vorsicht geglüht. — Aus dem gewogenen Calciumsulfat wurde die Menge des in der Lösung enthaltenen Salzes berechnet.

Tabelle III enthält die von mir gefundenen Zahlen der Löslichkeit des isovaleriansauren Kalks.

Tabelle III.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·2	18·437	18·429	0·2	18·429*	18·429
14·5	19·681	19·7094	12	19·462	19·5178
25·1	20·312	20·3	25·5	20·391*	20·391
42·5	20·909	20·9248	42·5	20·9459	20·9248
58·2	20·883	20·858	59·5	20·8014	20·8284
72·5	20·351	20·329	77	20·043*	20·043

Aus einigen der gefundenen Zahlen habe ich für die Löslichkeit des isovaleriansauren Kalks die nachstehende Formel berechnet:

$$S = 18{\cdot}429 + 0{\cdot}105138.(t - 0{\cdot}2) - 0{\cdot}0010907.(t - 0{\cdot}2)^2.$$

Die mit dieser Formel berechneten Zahlen, welche in der dritten und sechsten Spalte der Tabelle III angeführt sind, kommen den gefundenen sehr nahe.

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des isovaleriansauren Kalkes folgende:

Tabelle IV.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	18·4079	0·09467
10	19·3546	0·07285
20	20·08313	0·05103
30	20·5935	0·02922
40	20·88578	0·00741
50	20·95989	— 0·0144
60	20·81587	— 0·03621
70	20·4537	— 0·05803
80	19·87331	

Isobuttersaurer Kalk.

Dieses Salz wurde dargestellt durch Sättigung der Isobuttersäure mit kohlensaurem Kalk, welcher durch Glühen des oxalsauren Kalks erhalten wurde. — Für die Kalkbestimmung wurde das Salz bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet dieselbe gab folgende Resultate:

I. Analyse: 0·443 Grm. Salz gaben 0·284 $CaSO_4$.

II. Analyse: 0·397 Grm. Salz gaben 0·25 $CaSO_4$.

In 100 Theilen des wasserfreien Salzes:

	Gefunden		Berechnet für $Ca(C_4H_7O_2)_2$
	I	II	
Calcium.....	18·84	18·51	18·69

Die Menge des in der Lösung enthaltenen Salzes bestimmte ich so wie beim isovaleriansauren Kalk als Calciumsulfat. Für die Löslichkeit des isobuttersauren Kalks habe ich aus einigen Zahlen die Formel berechnet:

$$S = 20{\cdot}383 + 0{\cdot}080609\,(t - 1) + 0{\cdot}00065217\,(t - 1)^2.$$

Die durch den Versuch gefundenen Zahlen kommen den berechneten Zahlen, welche in der dritten und sechsten Spalte der Tabelle V angeführt sind, sehr nahe.

Tabelle V.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·6	20·3351	20·3508	1°	20·383*	20·383
22·5	22·4202	22·4175	23·2	22·493*	22·493
40	24·5099	24·5187	41	24·6598	24·6508
58·5	27·1628	27·1742	59·5	27·381	27·3309
65	28·2109	28·2132	66	28·3779*	28·3779
78	30·4658	30·4566	81	31·0104	31·0056

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des isobuttersauren Kalks folgende.

Tabelle VI,

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	20·30304	0·08583
10	21·1613	0·09886
20	22·15	0·11191
30	23·2691	0·12495
40	24·5187	0·138
50	25·8987	0·15104
60	27·4091	0·16408
70	29·05	0·17713
80	30·8213	

Methylaethylessigsäure.

Den Ausgangspunkt für die folgenden Arbeiten bildete die Darstellung der Methylaethylessigsäure. Zu diesem Behufe wurde nach den Angaben von Daimler[1] ein Gemenge von einem Molekül Malonsäureester und zwei Molekülen Jodäthyl mit Zink-

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 20. Jahrgang Nr. 2, C. Daimler S. 203.

spähnen am Rückflusskühler erhitzt, wobei das Jodäthyl durch einen Hahntrichter zutropfte. Es trat lebhafte Gasentwicklung ein, nach deren Beendigung ich den Versuch machte, den erhaltenen Aethylmalonsäureester auf dieselbe Weise zu methyliren. Auf letzteren Umstand nahm ich schon vor Beginn der ersten Operation Rücksicht, indem ich genügend Zink auch für die zweite Reaction in den Kolben eintrug.

Während die Einwirkung von Jodäthyl bei einer Menge von 100 Grm. Malonsäureester in 6 Stunden beendet ist, nimmt die Reaction mit Jodmethyl beinahe 2 Tage in Anspruch, da bei der grossen Flüchtigkeit des Jodmethyl es gerathen ist, dasselbe nur tropfenweise und mit einigen Unterbrechungen der Reactionsmasse zuzuführen. Letztere wird nach beendeter Gasentwicklung fest. Auf Zusatz von Wasser und wenig Salzsäure, um die Zinkverbindungen zu lösen, schied sich eine ölige Flüssigkeit ab, welche wiederholt mit Wasser gewaschen und hierauf über Chlorcalcium getrocknet wurde. Der wasserfreie Ester wurde fractionirt destillirt und gab schliesslich ein Destillationsproduct, welches zwischen 207° und 208° überging.

Die Ausbeute betrug ca. 72 Perc. der theoretischen.

Im weiteren Verlaufe der Arbeit wurde das von Conrad und Bischoff[1] angewandte Verfahren beibehalten. Der Ester wurde mit Kalilauge verseift, worauf aus dem mit Salzsäure neutralisirten Gemische auf Zusatz von Chlorcalcium das Calciumsalz der Aethylmethylmalonsäure herausfiel.

Dieses Salz wurde durch Umkrystallisiren gereinigt, wobei die geringe Löslichkeit des Salzes in heissem Wasser von grossem Vortheile war, und eine Calciumbestimmung gemacht.

Das Resultat derselben war folgendes:

Analyse: 0·3327 Grm. Salz gaben 0·1015 Ca O.

In 100 Theilen des wasserfreien Salzes:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_8O_4Ca$
Calcium.....	21·79	21·74

[1] A. 204; 146.

Aus dem methylaethylmalonsauren Kalk wurde durch Ansäuern mit Salzsäure und wiederholtes Ausziehen mit Äther die Säure gewonnen.

Die so erhaltene Methylaethylmalonsäure wurde im Vacuum über Schwefelsäure zum Krystallisiren gebracht und in einem kleinen Kölbchen im Paraffinbade am Rückflusskühler bei 180° so lange erhitzt, bis keine Kohlensäure mehr entwich. Eine fractionirte Destillation lieferte eine Säure, die bei 174°—175° überging. Auch ergab die Analyse ihres Silber- und Calciumsalzes, dass man es mit reiner Methylaethylessigsäure zu thun habe.

Methylaethylessigsaures Silber.

Zur Darstellung desselben wurde Methylaethylessigsäure in Wasser gelöst und mit Silberoxyd am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaction gekocht. Aus dem erkalteten Filtrat krystallisirte das Silbersalz in schön glänzenden federförmig gruppirten Nadeln. Über die Löslichkeit des methylaethylessigsauren Silbers führen Conrad und Bischoff[1] einige Bestimmungen bei 20° an, und zwar: für 100 Theile Wasser wurden gefunden gelöstes methyläthylessigsaures Silber 1) 1·035, 2) 1·17, 3) 1·151, 4) 1·154 Grm. aus denselben sah ich schon, dass das Silbersalz der Methylaethylessigsäure sich bedeutend leichter löse als das isovaleriansaure Silber, welcher Umstand auch später durch meine Versuche bestätigt wurde.

Die Silberbestimmung, wie bei dem isovaleriansauren Silber ausgeführt, ergab:

I. Analyse: 0·3572 Grm. Salz gaben 0·185 Grm. Silber.

II. Analyse: 0·4215 Grm. Salz gaben 0·218 Grm. Silber.

In 100 Theilen des Salzes:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_9AgO_2$
	I	II	
Silber.....	51·79	51·72	51·65

Die quantitative Bestimmung des in der Lösung enthaltenen Salzes geschah hier auf dieselbe Weise wie beim isovaleriansauren Silber.

---

[1] A. 204; 156.

Für die Löslichkeit des methyläthylessigsauren Silbers habe ich aus den mit * bezeichneten Zahlen folgende Formel berechnet:

$$S = 1{\cdot}1116 - 0{\cdot}0002978\,(t - 1) + 0{\cdot}0002105\,(t - 1)^2.$$

Die mit dieser Formel berechneten Zahlen in der Tabelle VII stimmen mit den durch den Versuch gefundenen gut überein.

Tabelle VII

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·6	1·1123	1·11175	1	1·1116*	1·1116
20·3	1·1809	1·1842	18	1·1717	1·1673
31·8	1·3107	1·3021	30·5	1·286*	1·286
46	1·5122	1·5244	40	1·4257	1·4201
57·5	1·7678	1·7667	58	1·7786*	1·7786
70	2·1205	2·0932	67	2·0102	2·00888
78	2·3279	2·3367	81	2·4298	2·435

Die Löslichkeit des methylaethylessigsauren Silbers für je 10° berechnet, ist folgende:

Tabelle VIII.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	1·11211	0·001386
10	1·12597	0·005594
20	1·18191	0·009808
30	1·27999	0·014017
40	1·42016	0·018226
50	1·60242	0·022436
60	1·82678	0·026646
70	2.09324	0·030853
80	2·40177	

Methylaethylessigsaurer Kalk.

Calciumcarbonat, welches durch Glühen von oxalsaurem Kalk dargestellt war, wurde mit in Wasser gelöster Methylaethylessigsäure am Rückflusskühler digerirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Der kurzen Bemerkung Conrad's und Bischoff's gegenüber, dass das Salz in heissem Wasser leichter löslich sei als im kalten, haben meine Versuche gezeigt, dass der methylaethylessigsaure Kalk bei 35° sich am meisten löse, bei 80° aber weniger löslich sei als bei 0°.

Derselbe krystallisirte in farblosen glänzenden Nadeln, welche, wie mich eine Krystallwasserbestimmung überzeugte, 5 Moleküle Krystallwasser enthielten.

Analyse: 0·2985 lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0·082 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Ca+5H_2O$
H_2O.....	27·47	27·47

Zwei Calciumbestimmungen gaben folgendes Resultat:

I. Analyse: 0·2793 Grm. Salz gaben 0·1578 $CaSO_4$.
II. Analyse: 0·3228 Grm. Salz gaben 0·1833 $CaSO_4$.

In 100 Theilen des wasserfreien Salzes:

	Gefunden		Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Ca$
	I	II	
Calcium...	16·61	16·69	16·53

Natürlich wurde auch diesmal das Salz bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Die Tabelle IX enthält die von mir gefundenen Zahlen der Löslichkeit dieses Salzes. Aus einigen mit * bezeichneten Zahlen habe ich folgende Formel berechnet:

$$S = 28{\cdot}9822 + 0{\cdot}33186\,(t - 0{\cdot}6) - 0{\cdot}004417\,(t - 0{\cdot}6)^2.$$

Die gefundenen Zahlen stimmen mit den berechneten gut überein.

Tabelle IX.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·6	28·9822*	28·9822	1	29·1812	29·1149
22·5	34·1285	34·1315	23·5	34·2905	34·2655
35·5	35·1714*	35·1714	34·5	35·1486	35·1562
49	34·7102	34·6972	50·6	34·498	34·5327
67	31·5824	31·5433	65	32·0165	32·0351
76	28·8939*	28·8929	78	28·1994	28·2069

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des methylaethylessigsauren Kalks folgende:

Tabelle X.

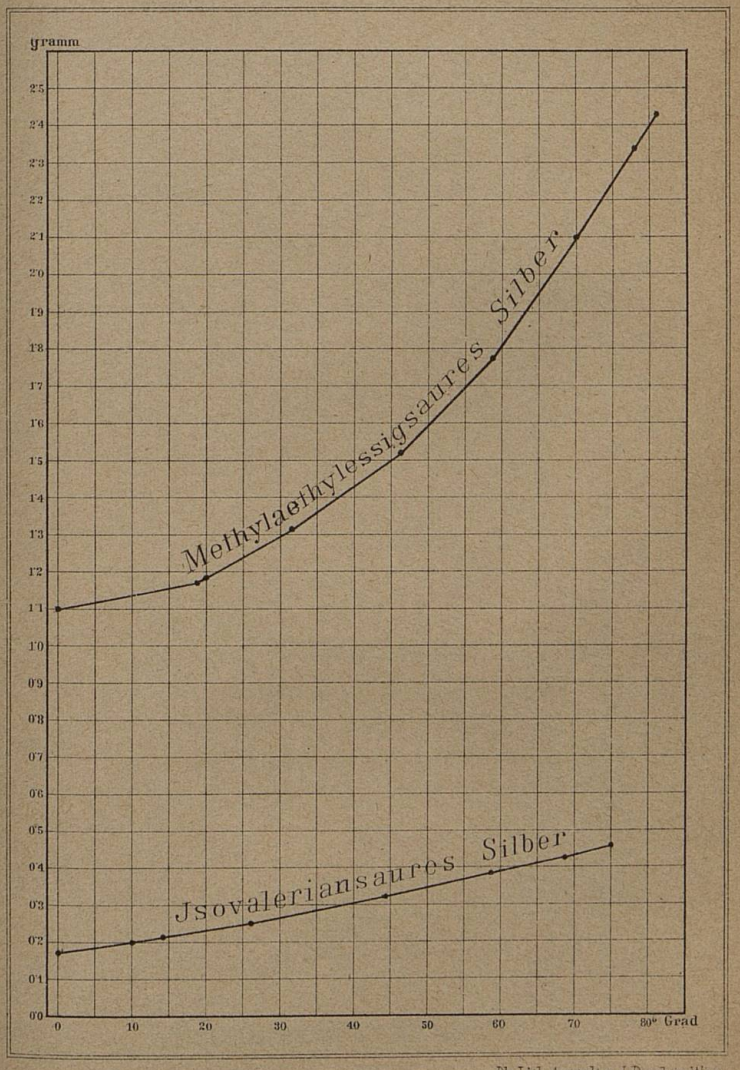
Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	28·7815	0·2930
10	31·7114	0·20465
20	33·7579	0·11631
30	34·9210	0·02797
40	35·2007	0·06037
50	34·5970	— 0·14871
60	33·1099	— 0.23705
70	30·7394	— 0·32539
80	27·4855	

Methylaethylessigsaurer Baryt.

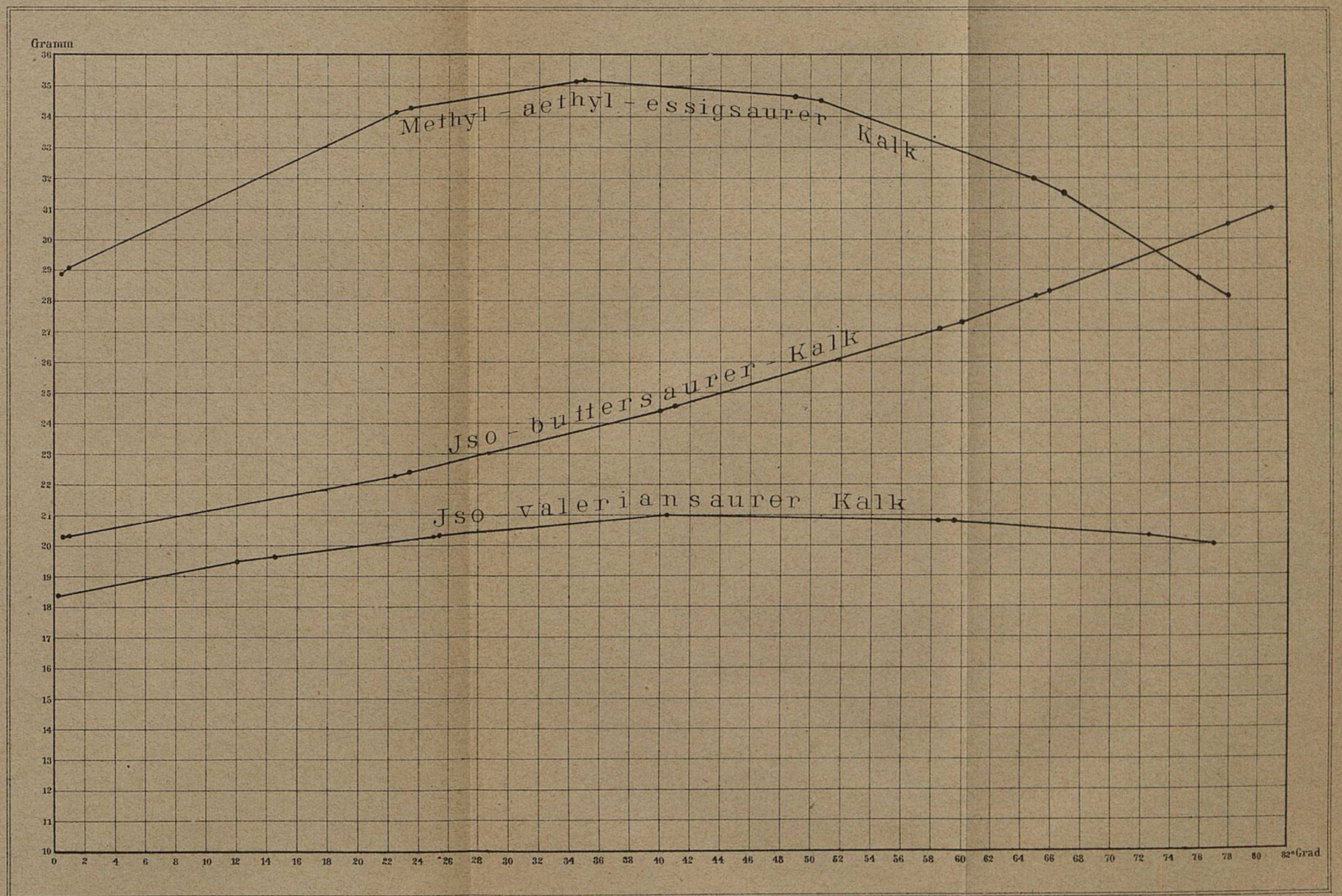
Derselbe wurde dargestellt durch Sättigung wässeriger Methylaethylessigsäure mit Baryumcarbonat. Die sehr eingeengte syrupartige Lösung wurde zur Krystallisation über Schwefelsäure in das Vacuum gestellt.

Bisher ist es mir aber nicht gelungen, das Baryumsalz zum Krystallisiren zu bringen. Es bildet, wie auch Conrad und Bischoff berichten eine gummiartige amorphe Masse. Ich war daher auch gezwungen, von den Löslichkeitsbestimmungen dieses Salzes abzustehen.

Um eine bessere Übersicht über die Löslichkeitsverhältnisse der hier angeführten Salze zu ermöglichen, habe ich auf den beiliegenden Tafeln die entsprechenden Löslichkeitslinien entworfen.



Ph. Lith. Anstalt v. J. Barth in Wien.



Ph. Lith. Anstalt v. J. Berth in Wien.

Über die Einwirkungen von Schwefelsäure auf Chinolin.

Von **Georg v. Georgievics.**

(Aus dem Laboratorium des Professors Skraup an der Wiener Handelsakademie.)

(Vorgelegt in de Sitzung am 21. Juli 1887.)

Schon Lubavin[1] hat durch Erhitzen von Chinolin mit rauchender Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur eine Chinolinsulfosäure dargestellt.

Die Reaction ist von La Coste[2], sowie von Bedall und O. Fischer[3] genauer untersucht worden; durch Überführung der Sulfosäure in das Cyanid kamen die genannten Forscher zu dem Resultat, dass sie nicht einheitlich, sondern ein Gemisch zweier isomerer Säuren ist, von denen die eine Orthoverbindung, die zweite ein sogenanntes Metaderivat sei.

Auch fanden sie, dass der Verlauf der Sulfonirung von der Temperatur insofern auch abhängt, dass bei 100° fast ausschliesslich Orthoverbindung bei 140—150° mehr von der Metasäure entsteht. Die erste Verbindung, ist darnach die labilere und geht bei erhöhter Temperatur in die zweite, stabilere über.

Es schien nicht ohne Interesse, das Chinolin anstatt mit rauchender, mit gewöhnlicher Schwefelsäure zu sulfoniren und die Reaction bei sehr hoher Temperatur zu vollziehen. In dieser Richtung ausgeführte Versuche führten zu einem ziemlich überraschenden Resultat.

Ein Theil ganz reines synthetisches Chinolin wird mit der siebenfachen Menge englischer Schwefelsäure durch 8 Stunden auf 300° erhitzt.

Beim Einwerfen der abgekühlten Reactionsmasse in Wasser tritt völlige Lösung ein, aus welcher nun der grösste Theil der

---

[1] Liebig's Annalen. 155. 213.

[2] Ber. XV, 196.

[3] Ebend. XV, 683.

Schwefelsäure mit Ätzbaryt ausgefällt wird. Filtrat und Waschwässer vom abgeschiedenen Baryumsulfat stark concentrirt scheiden nach einigem Stehen den grössten Theil der entstandenen Sulfonsäure ab; die Mutterlauge wird nun wieder durch Ausfällen mit Ätzbaryt von der Hauptmenge der Schwefelsäure befreit und gibt dann eine zweite Krystallisation derselben Sulfonsäure, schliesslich wird durch theilweises Neutralisiren mit Ammoniak ein weiterer Antheil erhalten.

Die Ausbeute beträgt etwa 60 Procent der theoretischen, mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser liefert die Substanz vollständig farblos.

Sie ist Parachinolinsulfonsäure, wie nachstehende Versuche zeigen.

0·22 Grm. Trockensubstanz gaben 0·4147 Grm. CO_2 und 0·0634 Grm. H_2O

	Berechnet für $C_9H_7NSO_3$	Gefunden
C	51·41 Procent	51.67 Procent
H	3·20 „	3·35 „

0·1104 Grm. des bei 120° getrockneten Barytsalzes gaben 0·0464 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_9H_6NSO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	24·77 Procent	24·71 Procent

Die Sulfonsäure geht in Form des Barytsalzes mit Cyankalium destillirt in ein festes Nitril über, das den Schmelzpunkt 131 hat, sich in Salzsäure mit rother Farbe löst, daher Paracyanchinolin[1] ist.

Dieses mit concentrirter Salzsäure verseift, liefert eine Monocarbonsäure des Chinolins, die zwischen 280—290° schmilzt, in Wasser sehr schwer löslich ist und deren Ammonsalz mit Chlorbaryum fast augenblicklich eine weisse krystallinische Fällung, mit Chlorcalium aber erst nach längerer Zeit liefert, mit Kupferacetat einen grünlichblauen Niederschlag gibt, desshalb Parachinolinbenzcarbonsäure[2] ist.

Beim Schmelzen der Sulfosäure mit Ätzkali tritt schon bei 135° Reaction ein, die aber erst bei 180° zu Ende geführt werden kann.

[1] Fischer und Willmack, Ber. XVII, 400.

[2] Skraup, Monatshefte f. Chem. II, 526.

Die von Bedall und Fischer[1] empfohlenen Verhältnisse sind hier nicht anwendbar, da wenn sie eingehalten werden, fast kein Chinophenol entsteht, man erhält es aber in reichlicher Menge, wenn mit der achtfachen Menge Ätzkali erhitzt, die oben angegebene Temperatur eingehalten und nach dem Lösen in Wasser und genauem Neutralisiren mit Schwefelsäure mit Äther ausgeschüttelt wird.

Das so erhaltene Phenol zeigte den Schmelzpunkt 193.

0·1739 derselben lieferten 0·4767 Grm. CO_2 und 0·0758 Grm. H_2O.

	Berechnet für C_9H_7NO	Gefunden
C	74·66	74·48
H	4·84	4·83

Es ist demnach *p*-Oxychinolin und liefert es auch mit Kupferacetat die charakteristische violette Fällung.

Aus alledem geht hervor, dass beim Erhitzen von Chinolin mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf 300° in sehr guter Ausbeute Parachinolinsulfosäure entsteht. Bei dieser Temperatur konnte eine isomere Sulfosäure nicht beobachtet werden, nach dem Erhitzen auf bloss 250° aber enthielt das Reactionsproduct auch Orthochinolinsulfosäure, da in der Kalischmelze Orthooxychinolin nachweisbar ist.

Die Beobachtung von Bedall und Fischer über die Umlagerung der Chinolinsulfosäure erhält durch meine Versuche Bestätigung und Erweiterung. Ob unter den von mir eingehaltenen Bedingungen nicht auch kleine Mengen von Meta-Chinolinsulfosäure entstehen, vermag ich nicht zu entscheiden, jedenfalls ist es sehr wahrscheinlich, dass von den bekannten Chinolinbenzsulfonsäuren die Orthoverbindung die unbeständigste, die Paraverbindung die stabilste ist.

Die Thatsache, dass bei der Sulfonirung des Chinolins die Parastellung des Benzolrings besetzbar ist, hat desshalb einige Bedeutung, weil die Nitrirung bloss das Ortho und Anaderivat liefert.

[1] Ber. XIV, 442.

Constitution der β-Chinolinderivate und der *m*-Chlorchinoline.

Von **Julian Freydl.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. Skraup an der k. k. technischen Hochschule in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1887.)

Bei der Nitrirung des Chinolins entsteht ausser dem von Königs[1] beschriebenen Mononitroproduct, das in Folge seiner Überführbarkeit in *o*-Oxychinolin ein Orthoderivat ist, ein isomerer Nitrokörper, den Laiblin schon vor mehreren Jahren isolirt hat und den später auch Th. Kramer[2] in einer Dissertation beschreibt.

Er liefert mit Zinn und Salzsäure reducirt ein Amidochinolin, das identisch ist mit jenem, das Riemerschmiedt[3] aus demselben β-Oxychinolin dargestellt hat, welches nach Verwandlung in Cyanchinolin in jene Chinolinbenzcarbonsäure übergeführt wurde, die Skraup und Schlosser[4] als *m*-Carbonsäure zuerst beschrieben und die Skraup und Brunner[5] als ana-Carbonsäure festgestellt haben. Von Umlagerungen abgesehen, mussten alle die genannten Chinolinderivate der ana-Reihe zugewiesen werden.

Nachdem aber die meisten Reactionen, die solchem Schlusse zu Grunde liegen, bei höherer Temperatur verlaufen und Umlagerungen um so leichter eintreten können, als O. Fischer[6] bei Überführung reiner *o*-Chinolinsulfosäure in das Nitril sie

---

[1] Ber. 12, 450.

[2] Inauguraldisseration Freiburg 1885.

[3] Ber. 16, 725.

[4] Monatshefte f. Chem. 2, 526.

[5] Ebend. 7, 139.

[6] Ber. 17, 1980.

thatsächlich beobachtet hat, muss die Constitution der oben angeführten β-Chinolinderivate insolange zweifelhaft bleiben, bis glatt und bei niederer Temperatur verlaufende Processe sie bestätigen.

In dieser Richtung habe ich versucht, die Stellung des β-Amidochinolins ausser Zweifel zu stellen; das von mir verwendete Material ist seinerzeit von H. Laiblin dargestellt und mir von Prof. Skraup freundlichst überlassen worden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt erhielt ich es in vollkommen farblosen Blättchen, während Riemerschmiedt es als gelblich beschreibt, die aber alle sonst beschriebenen Eigenschaften, so auch den Schmelzpunkt 109—110, besassen.

β-Cyanchinolin.

Je 3 Grm. β-Amidochinolin mit 2 Mol. Salzsäure in 90 CC. Wasser gelöst und mit 1 Mol. Natriumnitrit (in 15% Lösung) vermischt, gehen in das Diazochlorid über, das erst nach einigem Stehen in prächtig rothen Krystallfäden ausfällt. Unmittelbar nach erfolgter Diazotirung wurde zu heisser Kupfercyanürlösung ($8 \cdot 06 CuSO_4 + 5H_2O$ und 9 Grm. KCN) allmälig zugetröpfelt, wobei lebhafte Stickstoffentwicklung eintrat.

Die erkaltete Lösung von ausgeschiedenem Harz abfiltrirt, mit Soda stark alkalisch gemacht und mit Äther öfters ausgeschüttelt, gab an diesen ein krystallinisches Product ab, das nach dem Abdestilliren in röthlich gefärbten Nadeln zurückblieb. Kleine Mengen derselben Substanz sind aus dem erwähnten Harz abzuscheiden, in dem dieses in kalter verdünnter Salzsäure gelöst, durch Schwefelwasserstoff Kupfer ausgefällt und das mit Soda vermischte Filtrat vom Schwefelkupfer wieder mit Äther ausgeschüttelt wird.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle kann der Körper in vollständig weissen Nadeln erhalten werden, die der Analyse nach ein Cyanchinolin und zu Folge des bei 87° liegenden Schmelzpunktes und ihrer sonstigen Eigenschaften unzweifelhaft das sogenannte *m*-Cyanchinolin von K. Bedall und O. Fischer sind.

0·1905 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0·5425 Grm. CO_2 und 0·0632 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_6NCN$	Gefunden
C.....	77·92	77·63
H.....	3·89	3·71

Mit rauchender Salzsäure im Einschmelzrohr durch vier Stunden auf 150—160° erhitzt, geht das Cyanchinolin entsprechend den Angaben von Bedall und Fischer in die Chinolinbenzcarbonsäure über, die aus *m*-Amidobenzoesäure vermittels der Skraup'schen Reaction entsteht und wie schon erwähnt, die ana-Stellung besitzt.

Der eingedampfte Rohrinhalt schied mit Wasser übergossen gelbliche Krystallkörnchen ab, die nach Lösen in Barytwasser, Kochen mit Thierkohle und Zusatz von Essigsäure ausfielen. Die Säure verflüssigte sich bei 320° noch nicht und gab die von Schlosser und Skraup beschriebenen Reactionen, insbesondere die mit Kupferacetat.

0·264 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0·6715 Grm. CO_2 und 0·1040 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2$	Gefunden
C.....	69·36	69·35
H.....	4·04	4·35

Nachdem die Sandmeyer'sche Reaction, die ich zur Verwandlung des Amidochinolins in Cyanchinolin benützte, erfahrungsgemäss ohne Umlagerungen verläuft, ist die Constitution des β-Amidochinolins die eines ana-Derivates, und derselben Reihe gehören das β-Nitrochinolin und das β-Oxychinolin an.

Constitution des *m*-Chlorchinolins.

Nach Feststellung der genannten Structurverhältnisse versuchte ich in ähnlicher Art die Constitution jener zwei Chlorchinoline kennen zu lernen, die La Coste[1] aus *m*-Chloranilin vermittelst der Skraup'schen Reaction dargestellt hat und für welche aus bekannten Gründen nur die ana-, beziehlich die wirkliche meta-Stellung in Betracht kommen, so dass die Constitution der einen Verbindung massgebend für die der zweiten ist.

[1] Ber. 18, 2940.

Je 3 Grm. β-Amidochinolin wurden in salzsaurer Lösung diazotirt und dann in heisse Kupferchlorürlösung zugetröpfelt. Nach beendigter Reaction wurde mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, die filtrirte Flüssigkeit alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Hiebei ging ein schon im Kühler erstarrendes Öl über, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 32° zeigte, der auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant blieb.

0·2055 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben mit Kalk geglüht 0·1799 Grm. AgCl.

	Berechnet für C_9H_6ClN	Gefunden
Cl.....	21·71	21·65

Das entstandene Chlorchinolin, dem in Folge seiner Entstehung zweifellos die ana-Stellung zukommt, ist nach seinem Schmelzpunkt identisch mit jenem der zwei von La Coste erhaltenen, das bei 31—32° schmilzt; dem zweiten, das bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, kommt die meta-Stellung zu.

Es gelang auch unschwer, aus meinem Chlorchinolin das von La Coste beschriebene Chromat und das (früher als α-Nitro *m*-Chlorchinolin bezeichnete) Nitroproduct darzustellen. Obzwar aber die beiden Körper in ihren sonstigen Eigenschaften den Angaben von La Coste entsprachen, konnte ich die von dem genannten Forscher beobachteten Schmelzpunkte nicht wahrnehmen.

Mein Chromat verflüssigte sich auch nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 120°, das Nitroproduct bei 140°, während La Coste die Schmelzpunkte 165, beziehlich 185—186 angibt, die merkwürdiger Weise in beiden Fällen um 45° höher liegen.

So auffallend diese Differenz auch ist, so dürfte doch der Schluss, den ich auf die Constitution der zwei Chlorchinoline von La Coste gezogen habe, begründet sein.

Weitere synthetische Versuche über die Constitution der Harnsäure und Bemerkungen über die Entstehung derselben im Thierkörper.

Von J. Horbaczewski.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1887.)

Im Anschlusse an meine früheren Mittheilungen über Harnsäure[1], [2], [3] erlaube ich mir, im Nachfolgenden weitere Versuche über die künstliche Darstellung der Harnsäure und über die Constitution derselben mitzutheilen.

I. Entstehung der Harnsäure aus Trichlormilchsäure und Harnstoff.

In der letzten Mittheilung[3] wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass die Harnsäure sich voraussichtlich auch aus Trichlormilchsäure und Harnstoff bilden wird, nachdem dieselbe aus Trichlormilchsäureamid und Harnstoff erhalten wurde. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung. Es wurde Trichlormilchsäure nach den Angaben von Pinner[4] durch Behandlung von Trichlorcyanid mit gasförmiger Salzsäure dargestellt und mit überschüssigem Harnstoff, ebenso wie das Trichlormilchsäureamid geschmolzen. Dabei wurde Harnsäure erhalten. Die Isolirung und Reinigung derselben geschah ebenso, wie es in der erwähnten Mittheilung angegeben ist. Die gereinigte Harnsäure zeigte alle

---

[1] Synthese der Harnsäure. Sitzungsber. d. k. Akad. Bd. 86, II. Abth., Nov.-Heft.

[2] Über künstliche Harnsäure und Methylharnsäure. Diese Sitzungsber. Bd. 91, II. Abth., Mai-Heft.

[3] Über eine neue Synthese und die Constitution der Harnsäure. Diese Sitzungsber. Bd. 95, II. Abth., April-Heft.

[4] Berlin. Ber. Bd. 17, S. 1997.

Eigenschaften der natürlichen Harnsäure. Diese Reaction mit Trichlormilchsäure verläuft im Grossen und Ganzen wie diejenige mit Trichlormilchsäureamid — nur ist die Isolirung und Reinigung der Harnsäure viel schwieriger, weil die Schmelzen stärker gefälbt sind und die Ausbeute an Harnsäure ist viel schlechter als aus Trichlormilchsäureamid, so dass nur sehr geringe Mengen von Harnsäure erhalten werden. Diese Thatsache steht offenbar mit der Zusammensetzung der beiden Verbindungen im Zusammenhange, worauf schon früher hingewiesen wurde.

Über diese Reaction ist weiter nichts zu bemerken, da sich auf dieselbe das in der letzten Mittheilung Gesagte bezieht.

II. Entstehung der Harnsäure aus Glycocoll und der Methylharnsäure aus Sarcosin.

Um den Verlauf dieser schon vor längerer Zeit mitgetheilten Reactionen näher kennen zu lernen, wurden nachfolgende Versuche, die zum Theile noch im Laboratorium des Herrn Prof. E. v. Ludwig in Wien angestellt wurden, vorgenommen:

1. Monochloressigsäure wurde mit einem grossen Überschusse von Harnstoff ebenso wie Glycocoll geschmolzen und die Schmelze wurde so lange vorsichtig erhitzt, bis dieselbe entweder fest oder sehr stark trübe wurde. Sie enthielt geringe Mengen von Harnsäure. Die Reaction verlief ähnlich wie mit Glycocoll, nur waren die Schmelzen stark braun gefärbt. Die Isolirung und Reinigung der Harnsäure war schwierig, die Ausbeute war ungünstiger, als bei der Glycocoll-Reaction, so dass nur sehr geringe Mengen von Harnsäure erhalten wurden. Die Bildung der Harnsäure aus Monochloressigsäure und Harnstoff erklärt sich dadurch, dass entweder aus der Monochloressigsäure durch Einwirkung des bei der Reaction aus dem Harnstoff entstehenden Ammoniaks Glycocoll sich bildet, oder dass das Chlor die Rolle der NH_2-Gruppe des Glycocolls übernimmt, wie das aus den nachfolgenden Auseinandersetzungen erhellt.

Um Wiederholungen zu vermeiden, sei hier bemerkt, dass die in diesem Falle, sowie bei den nachfolgenden Reactionen erhaltene Harnsäure, respective Methylharnsäure in derselben Weise isolirt, gereinigt und identificirt wurde, wie es in den

letzten zwei eingangs erwähnten Mittheilungen näher angegeben ist.

2. Methylhydantoin wurde mit Harnstoff geschmolzen. Es ist bekannt, dass man beim Erhitzen von Glycocoll mit Harnstoff Hydantoin (respective Hydantoinsäure)[1] und beim Erhitzen von Sarcosin mit Harnstoff Methylhydantoin[2] erhält. Es war daher wahrscheinlich, dass sich diese Verbindungen bei der Entstehung der Harnsäure aus Glycocoll, respective der Methylharnsäure aus Sarcosin als intermediäre Producte bilden und es wurde daher versucht, beim Erhitzen dieser Verbindungen mit Harnstoff die Harnsäure, respective die Methylharnsäure zu erhalten. Da die Darstellung des Methylhydantoins viel einfacher ist und die Bildung der Methylharnsäure aus demselben und dem Harnstoff leicht erfolgt, so wurden Versuche nur mit demselben ausgeführt. Es wurde Methylhydantoin mit überschüssigem Harnstoff, ebenso wie das Sarcosin auf höhere Temperatur erhitzt und aus der Schmelze wurde Methylharnsäure erhalten. Diese so erhaltene Methylharnsäure lieferte bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

---

[1] Heintz Ann. Ch. Ph. 133, Griess, Berl. Ber. 2, S. 106.

[2] Huppert Ber. Berl. 6, S. 1278.

Da über die Darstellung des Methylhydantoins aus Sarcosin und Harnstoff gar keine näheren Angaben existiren, so will ich über dieselbe kurz mittheilen, dass sich das folgende Verfahren als zweckmässig erwiesen hat: Sarcosin und Harnstoff [1 Mol. : 1 Mol.] wurden durch etwa drei Stunden im offenen Gefässe in einem gewöhnlichen Trockenkasten auf 130° C. erhitzt. Die Schmelze erstarrte nach dem Erkalten vollständig und krystallinisch. Sie wurde in wenig Wasser gelöst und die filtrirte Lösung zur Krystallisation eingedampft. Die Krystallmasse wurde auf poröse Thonplatten gestrichen und nach dem Absaugen der Mutterlauge in wenig starkem Alkohol in der Wärme gelöst. Nach dem Erkalten der heissen alkoholischen Lösung schieden sich farblose, prismatische Krystalle von reinem Methylhydantoin ab, die einen Schmelzpunkt von 156° C. zeigten [Salkowski, Berl. Ber. 7, 119 fand den Schmelzpunkt des Methylhydantoins auch bei 156° C.] und bei der Stickstoffbestimmung folgende Zahlen lieferten: 0.1258 Grm. im Vacuum getrockneter Substanz gaben 26·8 CC. Stickstoff, gemessen bei 12° C. und 738·5 Mm. Barometerstand = 24·57%

	Berechnet für $C_4N_2H_6O_2$		Gefunden
N.....	24·56%	—	24·57 %.

1. 0·0846 Grm. bei 160° C. getrockneter Substanz gaben 22·85 CC. Stickstoff, gemessen bei 15·5° C. und 740 Mm. Barometerstand = 30·71% Stickstoff.

2. 0·1090 Grm. bei 160° C. getrockneter Substanz gaben 0·0387 Grm. Wasser, entsprechend 0·00437 Grm. Wasserstoff = 3·90% und 0·1583 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0·04317 Grm. Kohlenstoff = 39·60%.

	Berechnet	Gefunden
N	30·77%	30·71%
C	39·56	39·60
H	3·30	3·90

Die Ausbeute an Methylharnsäure ist wie aus Sarcosin.

3. Methylhydantoin wurde mit Biuret geschmolzen. Beim Erhitzen von Harnstoff auf höhere Temperatur bildet sich bekanntlich Biuret. Es war daher möglich, dass bei der Harnsäure-, respective Methylharnsäure-Bildung aus Glycocoll, respective Sarcosin als zweites Zwischenproduct neben dem Hydantoin, respective Methylhydantoin das Biuret entsteht, und es wurde aus diesem Grunde Methylhydantoin mit Biuret geschmolzen. Auch bei dieser Reaction wurde ein positives Resultat erzielt, indem Methylharnsäure erhalten wurde. Die Reaction wurde folgendermassen ausgeführt: Es wurde Methylhydantion mit Biuret (im Verhältnisse von 1 Molekül : 1 Molekül) gemischt und im Metallbade auf 215°—220° C. erhitzt. Das Gemisch lieferte eine ganz klare und farblose Schmelze, die anfangs sehr reichlich, später weniger Amoniak entwickelte und sich allmälig trübte. Beim weiteren Erhitzen wurde dieselbe schliesslich ganz fest. Sie enthielt Methylharnsäure. Aus 10 Grm. Methylhydantoin und der entsprechenden Menge von Biuret wurde 1 Grm. reiner Methylharnsäure erhalten.

Die Analyse dieser Methylharnsäure lieferte folgende Zahlen:

1. 0·1215 Grm. bei 160° C. getrockneter Substanz gaben 33·4 CC. Stickstoff, gemessen bei 21·4° C. und 746 Mm. Barometerstand = 30·64% Stickstoff.

2. 0·1304 Grm. bei 160° C. getrockneter Substanz gaben 0·0448 Grm. Wasser, entsprechend 0·004977 Grm. Wasserstoff = 3·81% und 0·1888 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0·0515 Grm. Kohlenstoff = 39·49%.

	Berechnet	Gefunden
N.....	30·77%	30·64%
C.....	39·56	39·49
H.....	3·30	3·81

4. Methylhydantoin wurde mit Allophansäureester geschmolzen. Es wurde Methylhydantoin mit Allophonsäure-Amyl- oder -Äthylester, im Verhältnisse von 1 Molekül : 1 Molekül gemischt und in einem Retörtchen im Metallbade auf 215° C. erhitzt. Es destillirte der Alkohol ab, die Schmelze trübte sich und wurde schliesslich fest. Sie enthielt Methylharnsäure, jedoch war die Ausbeute an dieser gering und viel schlechter als bei der Reaction mit Biuret.

5. Es wurde versucht, aus Hydantoin, respective Methylhydantoin und Cyansäure Harnsäure, respective Methylharnsäure zu erhalten, jedoch führten diese Versuche wenigstens vorläufig zu keinem zweifellosen Resultate. Als nämlich gasförmige Cyansäure über geschmolzenes Hydantion oder Methylhydantion geleitet wurde, oder Methylhydantion in geschmolzenes cyansaures Kali eingetragen, oder mit diesem letzteren im zugeschmolzenen Rohre auf 215—230° C. erhitzt wurde, war es zwar zuweilen, aber nicht immer möglich, aus den Reactionsproducten eine Spur von einem Körper zu isoliren, der die Murexidreaction gab und wahrscheinlich Harnsäure war; es ist aber nicht gelungen, soviel Materiale darzustellen, um die Harnsäure, respective Methylharnsäure als solche sicher erkennen zu können. Diese Versuche müssen daher noch wiederholt werden.

Bei näherer Betrachtung der oben mitgetheilten Reactionen kommt man zu folgenden Schlüssen über die Constitution der Harnsäure;

Die Bildung der Methylharnsäure aus Methylhydantoin und Allophansäure-Ester erfolgt nach der Gleichung:

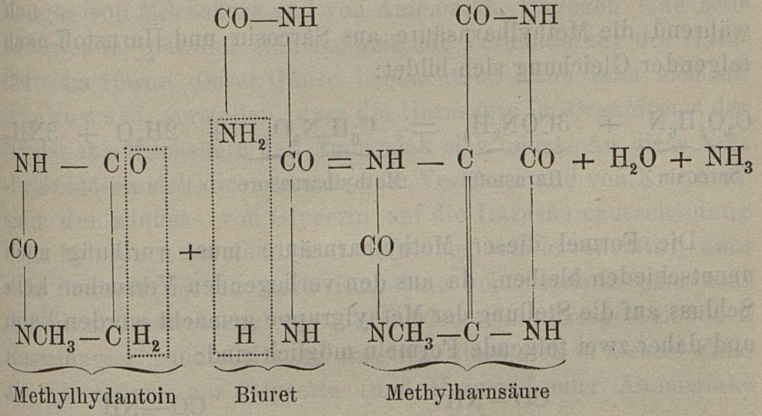
$$\underbrace{C_4N_2H_6O_2}_{\text{Methylhydantoin}} + \underbrace{C_2H_3N_2O_3.C_5H_{11}}_{\text{Allophansäureamylester}} =$$

$$\underbrace{C_6H_6N_4O_3}_{\text{Methylharnsäure}} + \underbrace{C_5H_{11}OH}_{\text{Amylalkohol}} + H_2O$$

Bei der Reaction mit Biuret wird statt Amylalkohol Amoniak abgeschieden nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_4N_2H_6O_2}_{\text{Methylhydantoin}} + \underbrace{C_2H_5N_3O_2}_{\text{Biuret}} = \underbrace{C_6H_6N_4O_3}_{\text{Methylharnsäure}} + H_2O + NH_3$$

Schematisch kann man sich diese Reactionen nur in folgender Weise darstellen:

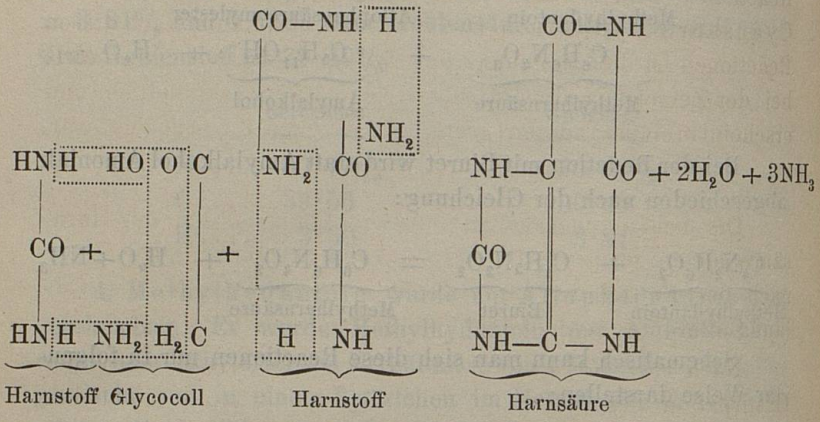


während bei der Allophonsäureester-Reaction an die Stelle von Amoniak der Alkohol zu setzen ist. Es führen daher diese Reactionen nothwendigerweise zur Harnsäureformel von Medicus und erklären vollständig die Bildung der Harnsäure aus Glycocoll und der Methylharnsäure aus Sarcosin, welche Reactionen auf den ersten Blick etwas schwieriger verständlich erscheinen mögen.

Aus Glycocoll und Harnstoff bildet sich die Harnsäure nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_2H_5NO_2}_{\text{Glycocoll}} + \underbrace{3CON_2H_4}_{\text{Harnstoff}} = \underbrace{C_5H_4N_4O_3}_{\text{Harnsäure}} + 2H_2O + 3NH_3$$

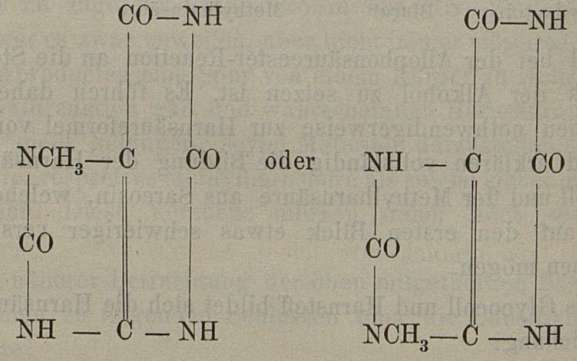
und nach dem Schema:



während die Methylharnsäure aus Sarcosin und Harnstoff nach folgender Gleichung sich bildet:

$$\underbrace{C_3O_2H_6N}_{\text{Sarcosin}} + \underbrace{3CON_2H_4}_{\text{Harnstoff}} = \underbrace{C_6H_6N_4O_3}_{\text{Methylharnsäure}} + 2H_2O + 3NH_3$$

Die Formel dieser Methylharnsäure muss vorläufig noch unentschieden bleiben, da aus den vorliegenden Versuchen kein Schluss auf die Stellung der Methylgruppe gemacht werden kann und daher zwei folgende Formeln möglich sind:



Während die Reactionen mit Trichlormilchsäureamid und mit Trichlormilchsäure die Harnsäure als ein Harnstoff-Derivat

der Acrylsäure erscheinen lassen, weisen die eben besprochenen Reactionen darauf hin, dass man die Harnsäure auch als ein Cyansäure-Hydantoin-Derivat auffassen kann. Nach diesen Reactionen ist die Entstehung des Hydantoins und des Glycocolls bei der Zersetzung der Harnsäure sehr leicht verständlich und erscheint in einem anderen Lichte, als man anzunehmen geneigt war.

Die beiden oben mitgetheilten Bildungsweisen der Harnsäure bieten auch ein Interesse bei der Beurtheilung der Frage nach der Entstehung der Harnsäure im Thierkörper, die vorläufig allerdings noch ziemlich dunkel ist.

Nach den Versuchen von Minkowski[1], der nach der Exstirpation der Leber bei Gänsen das Auftreten reichlicher Mengen von Milchsäure und von Ammoniak, dagegen eine sehr bedeutende, parallel einherschreitende Verminderung der Harnsäure im Harne dieser Gänse beobachtete, kann man sich mit Minkowski vorstellen, dass die Harnsäure im Organismus der Gänse aus Milchsäure und Ammoniak sich bildet. An diese Versuche lassen sich die Versuche vom Verfasser und von Kaněra[2] über den Einfluss von Glycerin auf die Harnsäureausscheidung beim Menschen anreihen. Bei denselben wurde constatirt, dass sich beim Menschen nach Einnahme von Glycerin eine sehr merkliche Vermehrung der durch den Harn ausgeschiedenen Harnsäure einstellte. Es ist möglich, dass sich in diesem Falle die Harnsäure aus Glycerin (und Harnstoff oder Ammoniak) gebildet hat.

Diese beiden Bildungsweisen der Harnsäure im Thierkörper aus Milchsäure und aus Glycerin, die vorläufig allerdings noch nicht sicher bewiesen sind, weil die erwähnten Versuche auch eine andere Deutung zulassen, wären nach der oben mitgetheilten Synthese der Harnsäure aus Trichlormilchsäureamid und aus Trichlormilchsäure leicht verständlich und ganz gut möglich.

---

[1] Über den Einfluss der Leberexstirpation auf den Stoffwechsel. Arch. f. exp. Pathol. und Pharmakol. Bd. 21.

[2] Sitzungsber. d. k. Akad. Bd. 93, II. Abth., April-Heft.

Jedenfalls ist man schon jetzt berechtigt, an eine solche Bildungsweise der Harnsäure im Thierkörper zu denken.

Auch die zweite Synthese der Harnsäure aus Glycocoll und Harnstoff verdient bei der Beurtheilung der Frage nach der Entstehung der Harnsäure im Thiertheile Berücksichtigung, weil eine dieser Synthese analoge Bildungsweise der Harnsäure im Thierkörper, das ist eine Harnsäurebildung aus Glycocoll direct, nicht unmöglich ist.

v. Knieriem[1] hat nachgewiesen, dass das Glycocoll im Organismus der Vögel sich zum grössten Theile in Harnsäure umwandelt und in Form dieser letzteren Verbindung durch den Harn ausgeschieden wird.

Beim Menschen beobachtete Verfasser ganz ähnliche Verhältnisse, wie sie beim Vogel v. Knieriem constatirte, nur entsprechend dem Verhalten des Säugethierorganismus insoferne andere, als sich beim Menschen nach Einnahme von Glycocoll eine nur geringe Harnsäurevermehrung im Harne einstellte und demnach nur wenig Harnsäure aus Glycocoll entstand, da der grösste Theil desselben offenbar in Harnstoff umgewandelt wurde.

Aus diesen Versuchen kann allerdings kein Schluss gezogen werden, dass das Glycocoll sich direct in Harnsäure umwandelt, weil es möglich ist, dass dasselbe zuvor in Ammoniak zerfällt und dass dieses letztere zum Aufbau der Harnsäure dient. Die übrigen Versuche von v. Knieriem, sowie von anderen Forschern, nach welchen es bekannt wurde, dass nicht nur Glycocoll, sondern auch andere Amidosäuren, Taurin und Ammonsalze sich im Vogelorganismus in Harnsäure umwandeln, scheinen für diese Ansicht zu sprechen.

Bedenkt man aber anderseits, dass die Bildung von Hydantoinsäure und von Hydantoin aus Glycocoll (und Harnstoff oder Cyansäure) nach Analogie der von Salkowski und Anderen constatirten Entstehung der Uramidosäuren im Thierleibe leicht möglich ist und dass die Harnsäurebildung aus Hydantion (unter

[1] Zeitschr. f. Biologie, Bd. 13, S. 36.

Zutritt von Harnstoff oder Cyansäure) auch möglich ist, so kann man eine solche Bildungsweise der Harnsäure wenigstens vorläufig keineswegs als unmöglich bezeichnen und ganz ausser Acht lassen.

Allerdings könnten nur weitere Versuche in dieser Richtung die nothwendigen Aufschlüsse geben, ob dem Glycocoll, welches jedenfalls als normales Stoffwechselproduct betrachtet werden muss, eine besondere Bedeutung bei der Harnsäurebildung im Thierkörper zukommt.

Löslichkeitsbestimmung der Kalk- und Barytsalze, der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure.

Von **Emil** Ritter v. **Krasnicki.**

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium des Prof. Dr. A. Lieben.)

(Mit 1 Tafel.)

Vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der von Raupenstrauch am hiesigen Laboratorium begonnenen Untersuchungen.[1] Apparat und Methode wurden unverändert beibehalten und bewährten sich sehr gut.

Da sämmtliche von mir untersuchten Salze leicht löslich sind, so genügte gewöhnlich 1—$1^1/_2$stündiges Schütteln bei constanter Temperatur, um völlig gesättigte, beziehungsweise nicht übersättigte Lösungen zu erhalten, was daraus ersichtlich, dass die nach der Erwärmungsmethode erhaltenen Resultate meist sehr befriedigende Übereinstimmung mit jenen der Abkühlungsmethode zeigen. Die Löslichkeitszahlen stellen die Gewichtstheile wasserfreien Salzes dar, welche bei der angegebenen Temperatur von 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst werden.

Die Wägungen sind auf den luftleeren Raum umgerechnet.

Ameisensaurer Kalk.

Über die Löslichkeit des ameisensauren Kalks habe ich in der diesbezüglichen Literatur keine nähere Angabe gefunden. Nach Souchay und Groll[2] ist er in 8—10 Theilen Wasser löslich.

Das zur Untersuchung verwendete Salz wurde durch Sättigung von Ameisensäure mit durch Glühen von oxalsaurem Kalk erhaltenem Calciumcarbonat dargestellt, durch Umkrystallisiren gereinigt und vor der Verwendung analysirt.

---

[1] Monatshefte für Chem., 1885, S. 563.

[2] Jahresberichte der Chem., 1859.

Die Calciumbestimmung des bei 150° C. bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes ergab folgende Resultate:

I. Analyse:
0·604 Grm. Salz gaben 0·633 Grm. $CaSO_4$.

II. Analyse:
0·5125 Grm. Salz gaben 0·534 Grm. $CaSO_4$.

In 100 Theilen Salz:

Gefunden		Berechnet für $CaC_2H_2O_4$
I.	II.	
30·83	30·63	30·77% Ca.

Die Bestimmung der Menge des in der Lösung enthaltenen Salzes führte ich durch, indem ich die gewogene Lösung in einer gewogenen Platinschale mit einer hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzte, sodann auf dem Wasserbade bis zur Breiconsistenz und zum Verschwinden des stehenden Säuregeruchs abdampfte, die überschüssige Schwefelsäure in der Muffel abrauchte und das so erhaltene Calciumsulfat bis zur Gewichtsconstanz glühte.

Aus dem gewogenen schwefelsauren Kalk berechnete ich nun die Menge des in Lösung gegangenen ameisensauren Kalks.

Für die Löslichkeit des Calciumformiats habe ich einen Ausdruck von der Form:

$$S = a + b(t - t') + c(t - t'^2) + d(t - t')^3 +$$

berechnet, wo S die Löslichkeit für die Temperatur t, a die Löslichkeit für die niederste beobachtete Temperatur t', und b, c, d Constanten bedeuten, deren Werth experimentell festgestellt werden muss.

In dieser Weise ergibt sich aus den mit * bezeichneten Bestimmungen der Abkühlungsmethode folgende Formel für die Löslichkeit des ameisensauren Kalks.

$$S = 16{\cdot}2978 + (t - 0{\cdot}8)0{\cdot}03229 - (t - 0{\cdot}8)^2 0{\cdot}0001254.$$

Die nach dieser Formel berechneten Zahlen stimmen mit den wirklich gefundenen gut überein.

Tabelle I.

Abkühlungsmethode			Erwärmungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·8	16·2978 *		0·8	16·2685	16·2978
15·5	16·7454 *		16	16·6942	16·7596
26·3	17·0631	17·0397	26·5	17·0282	17·0448
39·7	17·3921	17·3643	39·7	17·3195	17·3643
56·6	17·7154	17·7092	58·5	17·6905	17·7434
76	17·9956	18·0168	75	17·9892	18·0033
80·5	18·075 *		80·5	18·0582	18·075

Die Löslichkeitszunahme von 10 zu 10°, nach derselben Formel berechnet, stellt sich folgendermassen dar:

Tabelle II.

Temp.	berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	16·27189	
10	16·58425	0·03124
20	16·87154	0·02873
30	17·13375	0·02622
40	17·37087	0·02371
50	17·58292	0·02121
60	17·76989	0·01870
70	17·93177	0·01619
80	18·06858	0·01368

Die Löslichkeitscurve erscheint als eine mit zunehmender Temperatur schwach aufsteigende, fast gerade Linie.

Ameisensaurer Baryt.

Die Löslichkeit des ameisensauren Baryts, $Ba\,C_2H_2O_4 + 2H_2O$, ist bisher nicht eingehender untersucht worden. Nach Souchay und Groll löst sich ein Theil Salz in 4—5 Theilen Wasser.

Der zur Untersuchung bestimmte ameisensaure Baryt wurde dargestellt durch Sättigung von Ameisensäure mit Baryumcarbonat. Die Analysen des bei 150° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes ergaben folgende Resultate:

I. Analyse:

0·3415 Grm. Salz gaben 0·3495 Grm. $BaSO_4$.

II. Analyse:

0·367 Grm. Salz gaben 0·376 Grm. $BaSO_4$.

In 100 Theilen Salz:

Gefunden		Berechnet für $BaC_2H_2O_4$
I.	II.	
60·15 Ba	60·22 Ba	60·33% Ba.

Die Bestimmung der gelösten Salzmengen geschah in gleicher Weise wie beim ameisensauren Kalk. Einfaches Abdampfen zur Trockene erwies sich als unthunlich, weil das Salz verknistert, also in offener Schale nicht ohne beträchtlichen Verlust zur Trockene gebracht werden kann, andererseits aber das Abdampfen in geschlossenen Glasgefässen bei Durchleitung eines trockenen warmen Luftstromes, ein Verfahren, welches Raupenstrauch bei der Löslichkeitsbestimmung des Chlornatriums angewendet hat, ungleich zeitraubender und umständlicher ist, als die einfache Überführung des Salzes in das Sulfat.

Aus den mit * bezeichneten Bestimmungen der Abkühlungsmethode habe ich für die Löslichkeit des ameisensauren Baryts folgende Formel berechnet:

$$S = 27{\cdot}7744 + (t-1)0{\cdot}0236743 + (t-1)^2 0{\cdot}0063622 - (t-1)^3 0{\cdot}000060122.$$

Die mit dieser Formel berechneten Zahlen stimmen mit den durch den Versuch gefundenen gut überein.

Die Löslichkeitscurve stellt eine von 0 bis etwa 20° schwach, von da bis etwa 60° stärker aufsteigende gekrümmte Linie dar, welche von circa 70° an sich wieder sanft neigt.

Tabelle III.

Abkühlungsmethode			Erwärmungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
1	27·7744*		0·7	27·7583	27·7679
22·5	30·6268*		21	30·2884	30·3118
38	34·3325	34·3148	38·3	34·3760	34·3891
54	38·0012	37·9498	57	38·4814	38·4936
63·6	39·4395*		64	39·4511	39·4841
76	39·9731*		78	39·8873	39·8711

Die Löslichkeitszunahme des Baryumformiats von 10 zu 10° stellt sich, nach derselben Formel berechnet, folgendermassen dar:

Tabelle IV.

Temp.	berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	27·75715	
10	28·45897	0·07018
20	30·10859	0·16496
30	32·34525	0·22367
40	34·80823	0·24630
50	37·13679	0·23286
60	38·97021	0·18334
70	39·94774	0·09775
80	39·70867	−0·02391

Essigsaurer Kalk.

Über die Löslichkeitsverhältnisse des essigsauren Kalks, $Ca(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$, habe ich keine näheren Angaben gefunden, als dass er „in Wasser leicht löslich sei“. Das zur Untersuchung bestimmte Salz wurde dargestellt durch Sättigung von Essigsäure mit reinem kohlensauren Kalk, welcher durch Glühen von oxalsaurem Kalk erhalten wurde.

Die Analysen des bei 150° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes ergaben folgende Resultate:

I. Analyse:

0·583 Grm. Salz gaben 0·501 Grm. $CaSO_4$.

II. Analyse:

0·3242 Grm. Salz gaben 0·2765 Grm. $CaSO_4$.

Daher in 100 Theilen wasserfreiem Salz:

Gefunden		Berechnet für $Ca(C_2H_3O_2)_2$
I.	II.	
25·26 Ca	25·08 Ca	25·32% Ca.

Die Bestimmung der in der Lösung enthaltenen Salzmenge geschah wie bei den Salzen der Ameisensäure durch Überführung in das Sulfat und Umrechnung auf das Acetat.

Aus den mit * bezeichneten Bestimmungen der Abkühlungsmethode habe ich für die Löslichkeit des essigsauren Kalks folgende Formel berechnet:

$$S = 37{\cdot}8512 - (t-1)0{\cdot}2575 + (t-1)^2 0{\cdot}0058845 - (t-1)^3 0{\cdot}0000475576.$$

Die mit dieser Formel berechneten Löslichkeitszahlen stimmen, wie aus Tabelle V ersichtlich, mit den nach beiden Methoden durch die Untersuchung gefundenen Zahlen bis auf wenige Einheiten der vierten Stelle überein.

Die Löslichkeitscurve des essigsauren Kalks verläuft mit zunehmender Temperatur constant nach abwärts, am stärksten von 0 bis circa 20° und von 65 gegen 80°.

Tabelle V.

Abkühlungsmethode			Erwärmungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
1	37·8512 *		1	37·8741	37·8512
19·5	34·7901	34·8003	19·5	34·8065	34·8003
29	34·2107 *		31	34·1419	34·1328
51	33·7562	33·7427	51·3	33·7596	33·7350
62·7	33·1946 *		64	33·0682	33·0926
80	30·7864 *		77·4	31·3155	31·3178

Aus der folgenden Tabelle ist die Löslichkeitsabnahme des essigsauren Kalks von 10 zu 10° zu ersehen.

Tabelle VI.

Temp.	berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	38·11463	
10	35·97568	—0·21390
20	34·75681	—0·12189
30	34·17268	—0·05841
40	33·93796	—0·02347
50	33·76728	—0·01707
60	33·37531	—0·03920
70	32·47671	—0·08986
80	30·78640	—0·16903

Die letzte hier angeführte Zahl ist durch den Versuch gefunden.

Essigsaurer Baryt.

Auch dieses Salz ist in Bezug auf seine Löslichkeit bisher nicht näher untersucht worden. Es krystallisirt mit einem Molecül Krystallwasser, das es beim Erhitzen auf 150° abgibt. Das zur Untersuchung verwendete Salz wurde dargestellt durch Sättigung von Essigsäure mit kohlensaurem Baryt, wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und ergab, analysirt, folgende Resultate:

I. Analyse:

0·4625 Grm. wasserfreies Salz gaben 0·422 Grm. $BaSO_4$.

II. Analyse:

0·444 Grm. wasserfreies Salz gaben 0·405 Grm. $BaSO_4$.

In 100 Theilen Salz gefunden:

Gefunden		Berechnet für $Ba(C_2H_3O_2)_2$
I.	II.	
53·62 Ba	53·60 Ba	53·70% Ba.

Die Menge des gelösten Salzes wurde ermittelt, indem dasselbe in das Sulfat überführt und als solches bestimmt wurde. Aus den mit * bezeichneten Bestimmungen der Abkühlungsmethode habe ich für die Löslichkeit des essigsauren Baryts folgende Formel berechnet:

$$S = 58{\cdot}473 + (t - 0{\cdot}8)\,0{\cdot}65067 - (t - 0{\cdot}8)^2 0{\cdot}005431.$$

Die nach dieser Formel berechneten Zahlen stimmen mit den praktisch erhaltenen Untersuchungsresultaten beider Methoden gut überein.

Unter den von mir untersuchten Salzen ist der essigsaure Baryt am leichtesten löslich. Seine Löslichkeitscurve steigt anfangs rasch an und neigt sich von etwa 60° an wieder nach abwärts.

Tabelle VII.

Abkühlungsmethode			Ewärmungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·8	58·473 *		0.8	58·421	58·473
10	64·085	63·999	7·8	62·772	62·762
27·5	71·99	71·974	26·8	71·641	71·719
49·5	77·28 *		46	76·698	76·787
65·5	77·783	77·837	64	77·987	77·903
80	75·938 *		78	76·394	76·337

Die Löslichkeitszunahme des essigsauren Baryts, von 10 zu 10° nach derselben Formel berechnet, stellt sich folgendermassen dar:

Tabelle VIII.

Temp.	berechnet	Löslichkeitszunahme für je 1°
0	57·9490	
10	63·9995	0·60505
20	68·9368	0·49643
30	72·8419	0·38781
40	75·6338	0·27919
50	77·3395	0·17057
60	77·9589	0·06195
70	77·4923	—0·04667
80	75·9380	—0·15543

Die Löslichkeitszahl für 80° ist durch den Versuch gefunden.

Propionsaurer Kalk.

Über die Löslichkeit dieses Salzes theilt Linnemann[1] mit, dass sich bei 17° C. 1 Theil Salz in 1·87 Theilen Wasser löse. Diese Bestimmung, die nach der von mir angewendeten Berechnungsweise 53·48 Theile Salz in 100 Theilen Wasser ergeben würde, differirt sehr wesentlich von meinen Beobachtungsresultaten.

In neuester Zeit hat Adolphe Renard in seiner Abhandlung über propionsaure Metallsalze[2] zwei Angaben über die Löslichkeit des propionsauren Kalks veröffentlicht. Nach seinen Untersuchungen lösen sich 41·7 Theile des propionsauren Kalks in 100 Theilen Wasser von 12° C. und 45·6 Theile in 100 Theilen Wasser von 100°. Die von Renard bei 12° gefundene Löslichkeit stimmt annähernd mit der von mir bei derselben Temperatur erhaltenen Löslichkeitszahl (40·0212) überein, die Löslichkeitscurve des Salzes verläuft jedoch nicht, wie man nach den von Renard mitgetheilten Bestimmungen vermuthen könnte, mit zunehmender Temperatur schwach aufsteigend, sondern dieselbe fällt bis circa 54° und steigt dann wieder ziemlich rasch aufwärts.

Das zur Untersuchung bestimmte Salz wurde erhalten durch Sättigung von Propionsäure mit kohlensaurem Kalk, welcher durch Glühen von oxalsaurem Kalk erhalten wurde. Zur Analyse wurde das so dargestellte Salz vorerst durch Erhitzen auf 150° bis zur Gewichtsconstanz von seinem Molecül Krystallwasser befreit und ergab dann folgende Resultate:

I. Analyse:

0·5465 Grm. Salz gaben 0·4005 Grm. $CaSO_4$.

II. Analyse:

0·501 Grm. Salz gaben 0·368 Grm. $CaSO_4$.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz gefunden:

Gefunden		Berechnet für $Ca(C_3H_5O_2)_2$
I.	II.	
21·56 Ca	21·60 Ca	21·50% Ca.

[1] Ann. d. Chem. 160, 220.

[2] Compt. rend. 104, 913—916.

Die Bestimmung der in Lösung gegangenen Salzmenge erfolgte wie bei den anderen Salzen nach Überführung des Propionats in das Sulfat.

Aus einigen Bestimmungen der Abkühlungsmethode berechnete ich für die Löslichkeit des propionsauren Kalks folgende Formel:

$$S = 41{\cdot}2986 - (t - 0{\cdot}2)\,0{\cdot}11196 + (t - 0{\cdot}2)^2\,0{\cdot}000085065 + (t - 0{\cdot}2)^3\,0{\cdot}0000117907$$

Die nach dieser Formel berechneten Zahlen stimmen mit den durch den Versuch gefundenen gut überein.

Tabelle IX.

Abkühlungsmethode			Erwärmungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·2	41·2986 *		0·2	41·3216	41·2986
12	40·0212	40·0086	13·5	39·8713	39·8523
25·4	38·7072	38·7199	25·4	38·7851	38·7199
38	37·8247 *		37·6	37·8760	37·8470
55·2	37·3598 *		54	37·3806	37·3574
64	37·6014	37·5679	65	37·6123	37·6092
79	38·7736 *		80	38·9132	38·8975

Die folgende Tabelle zeigt die Löslichkeit des propionsauren Kalks, berechnet von 10 zu 10°.

Tabelle X.

Temp.	berechnet	Zunahme der Löslichkeit für 1°
0	41·32099	
10	40·22066	−0·11003
20	39·20667	−0·10140
30	38·34976	−0·08569
40	37·72068	−0·06291
50	37·39018	−0·03305
60	37·42900	+0·00388
70	37·90788	+0·04789
80	38·89750	+0·09896

Propionsaurer Baryt.

Der propionsaure Baryt, $(C_3H_5O_2)_2Ba$, mit $1H_2O$ in Prismen, mit $6H_2O$ in glänzenden Nadeln krystallisirend, löst sich nach Strecker[1] in 1·3 Theilen Wasser von 16°. Linnemann gibt die Löslichkeit des propionsauren Baryts mit 1 Theil Salz in 1·67 Theilen Wasser von 17° C. an. Adolphe Renard[2] fand als Löslichkeit des propionsauren Baryts 54·1 Theile Salz bei 12°, 87·6 Theile Salz bei 100° in 100 Theilen Wasser. Nach der von mir für die Löslichkeit des propionsauren Baryts berechneten Formel würde die Löslichkeitszahl für 12° 52·2363 Theile Salz in 100 Theilen Wasser betragen, also beiläufig dieselbe Differenz von der Angabe Renard's zeigen, wie die Löslichkeit des propionsauren Kalks bei 12°.

Das zur Untersuchung bestimmte Salz wurde dargestellt durch Sättigung von Propionsäure mit Baryumcarbonat. Analysirt lieferte dasselbe folgende Resultate:

I. Analyse:

0·5105 Grm. wasserfreies Salz gaben 0·4213 Grm. $BaSO_4$.

II. Analyse:

0·4658 Grm. wasserfreies Salz gaben 0·382 Grm. $BaSO_4$.

In 100 Theilen Salz gefunden:

Gefunden		Berechnet für $(C_3H_5O_2)_2Ba$
I.	II.	
48·50 Ba	48·19 Ba	48·38% Ba.

Die Bestimmung des gelösten Salzes erfolgte nach Überführung desselben in das Sulfat.

Aus einigen Bestimmungen der Abkühlungsmethode habe ich für die Löslichkeit des propionsauren Baryts folgende Formel berechnet:

$$S = 48{\cdot}2071 + (t - 0{\cdot}6)\,0{\cdot}371205 - (t - 0{\cdot}6)^2\,0{\cdot}0015587.$$

Die nach dieser Formel berechneten Zahlen stimmen mit den durch die Untersuchung gefundenen gut überein.

Die Löslichkeitscurve stellt eine aufsteigende, fast gerade Linie dar.

---

[1] Ann. d. Chem., 80, 92.

[2] Compt. rend. 104, 913—916.

Tabelle XI.

Abkühlungsmethode			Erwärmungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·6	48·2071 *		1	48·3422	48·3553
19·6	54·6973 *		20	54·7619	54·8218
39	60·1881	60·1630	37	59·6281	59·6538
55	63·8512	63·7879	53·4	63·3984	63·4613
66·8	65·9989	65·9499	67·5	65·9852	66·0645
80	67·8542 *		78·5	67·6422	67·6651

Die folgende Tabelle zeigt die Löslichkeit des propionsauren Baryts, berechnet für je 10°.

Tabelle XII.

Temp.	berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	47·98382	
10	51·55870	0·35749
20	54·82180	0·32631
30	57·77325	0·29515
40	60·41291	0·26397
50	62·74084	0·23279
60	64·75702	0·20162
70	66·46147	0·17045
80	67·85420	0·13927

Die letzte in dieser Tabelle angeführte Zahl ist durch den Versuch gefunden.

Zur besseren Übersicht der besprochenen Löslichkeitsverhältnisse ist eine Tafel beigegeben, auf welcher die Löslichkeitslinien der von mir untersuchten Salze ersichtlich sind.

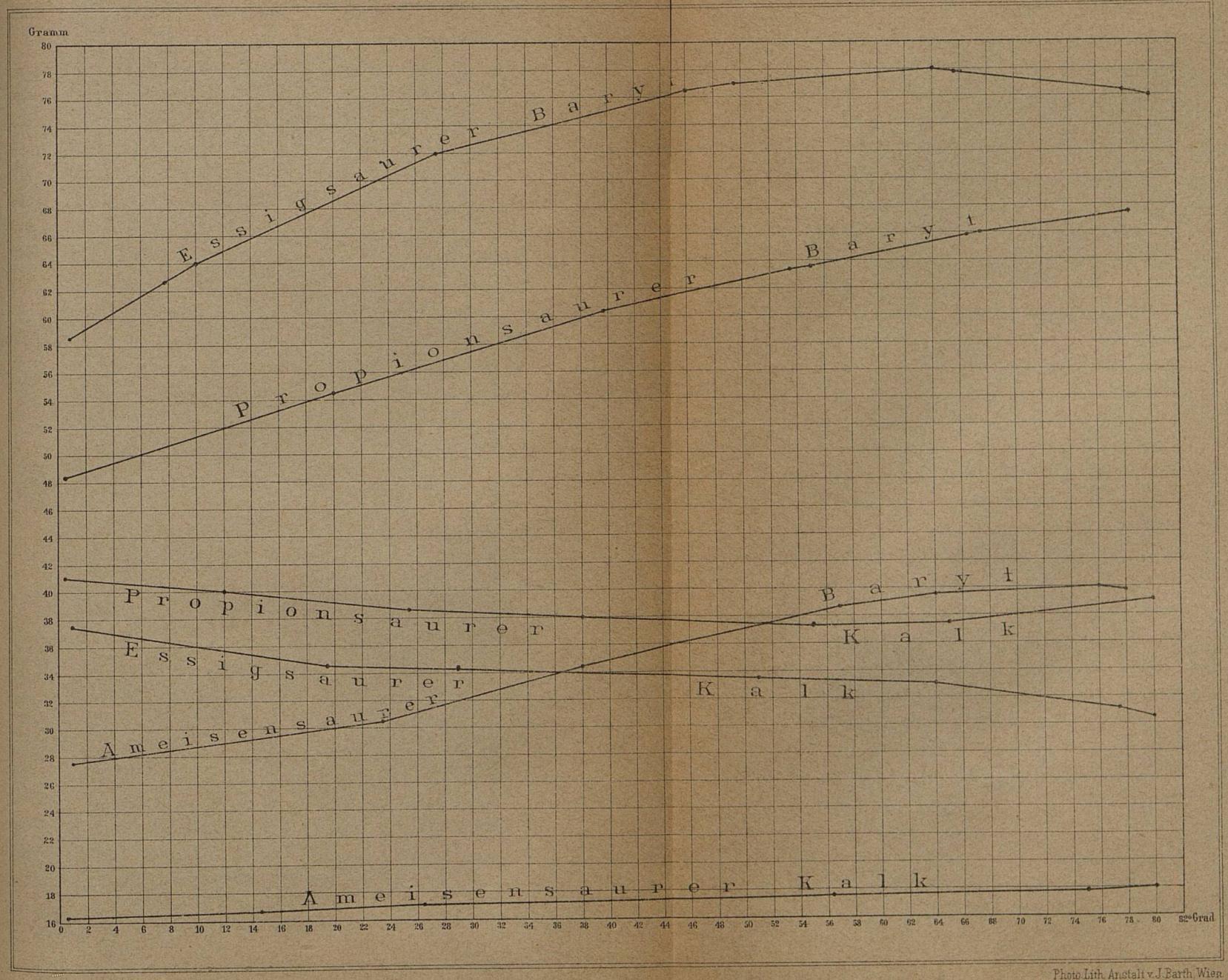


Photo. Lith. Anstalt v. J. Barth, Wien.

Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure.

Von Dr. **B. Brauner** und **F. Tomíček.**

(Mittheilung aus dem Laboratorium der k. k. böhmischen Universität.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. October 1887.)

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Lösungen von Arsensäure ist eine in chemischen Laboratorien täglich ausgeführte Operation. Doch sind die Ansichten über die bei dem genannten Vorgange stattfindende Reaction nichts weniger als klar.

A. Historisches.

Nach Berzelius[1] bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf einigermassen concentrirte Arsensäurelösung das Arsenpentasulfid.

Nach Gmelin[2] tritt dabei der folgende Vorgang ein:

$$AsO_5 + 5HS = AsS_5 + 5HO.$$

H. Ludwig[3] führt an, dass Wackenroder in seinem Dictate der gerichtlichen Chemie sagt, Arsensäure werde auch bei Gegenwart von Salzsäure durch Schwefelwasserstoff zuerst zu arseniger Säure reducirt und später als Arsentrisulfid (mit Schwefel gemengt) gefällt.

Nach H. Rose (Handbuch 1851, S. 383) kann aus dem so dargestellten Niederschlag durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat braunes Silberarseniat dargestellt werden, während reines Arsentrisulfid gelbes Silberarsenit liefert.

Otto (Lehrb. 2. Aufl. 1019), Fresenius (Analyse 1856), Will (Analyse 1857) und Wicke (Analyse 1857) halten den bei

[1] Berzelius, Pogg. Ann. 7, S. 2.

[2] Gmelin's Handb., 5. Aufl. 1853, 2. Bd. 690.

[3] H. Ludwig, Archiv Pharm. Bd. 147, 32—34.

der genannten Reaction entstehenden Niederschlag für Arsenpentasulfid.

Ludwig (l. c.) findet, dass bei dieser Reaction anfangs hellgelber (!) Schwefel entsteht, später citronengelbes Arsentrisulfid und hält den gebildeten Niederschlag für ein Gemenge beider.

H. Rose[1] leitet in eine Arsensäurelösung Schwefelwasserstoff ein, erwärmt, filtrirt den ausgeschiedenen gelben Schwefel ab und beweist durch Zusatz von Silbernitrat zu dem Filtrat und die dabei eintretende Bildung von gelbem Silberarsenit (neben braunem Arseniat), dass eine Reduction zu arseniger Säure erfolgt sei. Den durch weitere Einwirkung von Schwefelwasserstoff entstehenden Niederschlag hält er für ein Gemisch von $As_2S_3+S_2$ und schliesst aus der Analogie, dass auch das Antimonpentasulfid wie das Arsenpentasulfid wohl in Verbindung, nicht aber in isolirter Form bestehen können.

Seit dieser Zeit wird die Reaction, wie folgt, ausgedrückt:

$$2H_3AsO_4+5H_2S = As_2S_3+S_2+8H_2O.$$

Wir können nicht umhin, zu bemerken, dass die Versuche aller bisher angeführten Forscher nur qualitativ waren, und dass weder die Producte der Reaction analysirt, noch die Reaction selbst quantitativ verfolgt worden ist.

Erst im Jahre 1878 hat Bunsen[2] gezeigt, dass man durch Fällung einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung eines arsensauren Salzes mit überschüssigem Schwefelwasserstoff in der Wärme die Arsensäure glatt in das Arsenpentasulfid überführen und als solches wägen kann.

Trotz dieser Arbeit Bunsen's findet man die Möglichkeit einer verschiedenen Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure in den meisten neueren Lehrbüchern der Analyse nicht erwogen, mit Ausnahme etwa von Fresenius' neuester Auflage der qualitativen Analyse und E. Ludwig's[3] ausgezeichnetem Handbuch.

---

[1] H. Rose. Pogg. Ann. **107**, 186.

[2] Bunsen, Liebig's Ann. **192**, 305—328.

[3] E. Ludwig, Medicin. Chemie, Wien und Leipzig 1885, S. 216 und 260.

B. Eigene Versuche.

In Anbetracht dieses zwischen den Angaben von Berzelius und Bunsen einerseits, sowie von Wackenroder, H. Ludwig und H. Rose anderseits bestehenden Widerspruches haben wir diesen Gegenstand etwas eingehender untersucht.

Erste Versuchsreihe. Saure Lösungen arsensaurer Salze.

Wir hatten zunächst 3·000 Grm. reines Arsentrioxyd in 100 Grm. Kalihydrat und Wasser gelöst und die durch Behandeln mit Chlor und Salzsäure streng nach Bunsen dargestellte salzsaure Lösung von Arsensäure auf 1 Liter verdünnt (Arsensäurelösung *A*). Der zur Fällung angewandte Schwefelwasserstoff war entweder aus arsenfreiem Material dargestellt oder nach Jacobsen[1] durch Leiten über mit Jod imprägnirte Glaswolle und Wasser gereinigt.

Versuch I. 100 CC. der Arsensäurelösung *A* (entsprechend 0·3 Grm. Arsentrioxyd) wurden mit aller Sorgfalt nach Bunsen als Arsenpentasulfid gefällt. Die Lösung wurde nach Verdünnen mit 50 CC. Wasser in einem grossen, mit heissem Wasser gefüllten Becherglas auf 60° erwärmt und in dieselbe reiner Schwefelwasserstoff durch drei Stunden bei 60°, dann bis zum Erkalten eingeleitet.

Bei sechs Gasblasen in der Secunde zeigte sich die erste Trübung nach 3 Minuten, der erste Niederschlag nach 5 Minuten. Nach 24stündigem Stehen wurde auf einem gewogenen Filter filtrirt, mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen,[2] bei 107° zum constanten Gewichte getrocknet und gewogen.[3]

---

[1] Jacobsen, Berl. Ber. **20**, 1999.

[2] Das Arsenpentasulfid ist, wie Bunsen bemerkt, in Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff vollkommen unlöslich, aber zuweilen laufen beim Übergiessen des feinvertheilten Niederschlages mit Alkohol sehr geringe Spuren durchs Filter, wie sich durch Prüfung der eingedampften alkoholischen Filtrate nach Babo und Fresenius nachweisen lässt. Doch sind die so verloren gegangenen Spuren von Arsen stets geringer, als die sonstigen unvermeidlichen Versuchsfehler.

[3] Das Filter wurde stets in einem gut verschlossenen Bunsen'schen Stöpselglas gewogen; da sich aber sein Gewicht je nach der Länge des Verweilens im Exsiccator und auf der Wage beständig ändert, so wurde auf

Das Gewicht des Niederschlages entsprach genau der von der Theorie verlangten, bei der Überführung von 0·3 Grm. arseniger Säure in Arsenpentasulfid resultirenden Menge

	Berechnet	Gefunden
Pentasulfid...	0·4701 Grm.	0·4701 Grm.

Versuch II. 100 CC. der Lösung *A* (entsprechend 0·3 Grm. As_2O_3) wurden mit 50 CC. Wasser verdünnt und bei 17° C. mit Schwefelwasserstoff behandelt. Bei sechs Gasblasen in der Secunde zeigt sich die erste Trübung erst nach 15 Minuten, der erste deutliche Niederschlag erst nach 30 Minuten. Nach 24 Stunden wurde das Einleiten unterbrochen und nach weiteren 24 Stunden filtrirt u. s. w. Das Gewicht des bei 107° getrockneten Niederschlages betrug 0·4599 Grm. (statt 0·4701 Grm.) und demnach bestand entweder der Niederschlag zum Theil aus Trisulfid oder war die Fällung unvollständig. Es zeigte sich, dass das Letztere der Fall war, denn, nachdem das Filtrat von Neuem mit Schwefelwasserstoff bei 60° (und sonst wie in Versuch I) behandelt wurde, erhielt man noch 0·0106 Grm. Arsenpentasulfid. Die Summe beider Gewichte entspricht der für Arsenpentasulfid theoretisch berechneten Menge

	Berechnet	Gefunden
Pentasulfid...	0·4701 Grm.	0·4705 Grm.

Aus diesem Versuche sieht man, dass auch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine kalte salzsaure Lösung eines arsensauren Salzes (bei Gegenwart von viel Kaliumchlorid) das Arsen als Pentasulfid gefällt wird. Doch ist die Fällung in der Kälte für analytische Zwecke ungeeignet, da sie viel Zeit in Anspruch nimmt und dazu unvollständig ist, denn nach 24stündiger Einwirkung und noch 24stündigem Stehen blieben 2·25% der Gesammtmenge ungefällt.

Versuch III wurde genau wie Versuch II ausgeführt. Temperatur 24° C., Volum 150 CC. Nach 24 Stunden wurden

die rechte Wagschale ein Stöpselglas mit gleich behandeltem Papierfilter als Tara gestellt und so, bei gleicher Einwirkung der Feuchtigkeit auf beide Filter, der genannte Fehler eliminirt.

gefällt 0·4719 Grm. und aus dem Filtrat noch 0·003 Grm. Pentasulfid = 0·63%.

Versuch IV. Um den Nachweis zu führen, dass der in der Kälte entstehende Niederschlag wirklich das Arsenpentasulfid ist (einem Gemenge von Arsentrisulfid und Schwefel entzieht Schwefelkohlenstoff den letzteren, wie unten gezeigt wird), wurden 500 CC. der Lösung *A* durch 36 Stunden bei 17° mit Schwefelwasserstoff behandelt, dann nach weiteren 12 Stunden filtrirt und zuerst durch gründliches Ausschütteln mit Wasser im Kolben, dann auf dem Filter gewaschen, nachher mit Alkohol ausgesüsst und mit grossen Mengen von frisch destillirtem Schwefelkohlenstoff längere Zeit und wiederholt gewaschen, um jede Spur von beigemengtem freien Schwefel zu entfernen und, nach Verdrängen des Schwefelkohlenstoffs durch Alkohol, bei 107° getrocknet.

Das in der Kälte dargestellte Arsenpentasulfid ist hell citrongelb und ungemein fein vertheilt im Vergleich mit dem in der Wärme dargestellten. Das trockene Sulfid wird beim Versuch, dasselbe zu zerreiben, so stark elektrisch, dass es aus dem Gefäss nach allen Seiten weit umherspringt. Seine Analyse ergab folgendes Resultat:

a) 0·6094 Grm. mit Salpetersäurehydrat und Kaliumchlorat oxydirt und mit Salzsäure eingedampft gaben 0·0297 Grm. Schwefel (4·874%) und nach gewohnter Reinigung des zuerst erhaltenen unreinen Baryumsulfats 2·0717 Grm. reines $BaSO_4$ (= 46·746% S).

b) 0·5303 Grm. Sulfid in gleicher Weise behandelt ergaben 0·0472 Grm. Schwefel (= 8·901%) und 1·6469 Grm. $BaSO_4$ (= 42·702% S).

Die Menge des in dem auf kaltem Wege dargestellten Arsenpentasulfid enthaltenen Arsens konnte theils aus der Differenz der unter *a)* und *b)* erhaltenen Procente Schwefel von 100, theils aber aus den partielle Synthesen repräsentirenden Versuchen II und III berechnet werden:

c) 0·3 Grm. As_2O_3, enthaltend 0·2272 Grm. As, lieferten 0·4705 Grm. Arsenpentasulfid (Versuch II).

d) 0·3 Grm. As_2O_3 lieferten 0·4749 Grm. Arsenpentasulfid (Versuch III).

	Berechnet	Gefunden			
		a	*b*	*c*	*d*
$As_2 = 150$	48·34	(48·38)	(48·40)	48·30	47·86
$S_5 = 160·3$	51·66	51·62	51·60	(51·70)	(52·14)
310·3	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00

In gleicher Weise berechnet, ergibt sich die Zusammensetzung des in Versuch I in der Wärme dargestellten Pentasulfids:

e) 0·3 Grm. As_2O_3 lieferten 0·4701 Grm. Arsenpentasulfid.

	Berechnet	Gefunden
Arsen....	48·34	48·34
Schwefel .	51·66	51·66
	100·00	100·00

Daraus ergibt sich auch, dass die Zusammensetzung des in der Wärme und des in der Kälte dargestellten Arsenpentasulfids gleich ist.

Zweite Versuchsreihe. Lösungen reiner Arsensäure.

Arsensäure wurde durch Behandeln von reinem glasigen Arsentrioxyd mit Salpetersäure dargestellt. Da aber durch die bei der Auflösung entwickelten salpetrigen Dämpfe eine nicht unbedeutende Menge von Arsensäure mit fortgerissen wird, so mussten wir die Operation in einer Weise ausführen, bei der jeder Verlust vermieden wird.

In den Hals eines kleinen Kölbchens war eine breitere Glasröhre, welche an eine engere Röhre angeschmolzen war, luftdicht eingeschliffen. Die enge Röhre war einigemal gebogen und an den Biegungen kleine Kugeln daraus geblasen. Nach Übergiessen des Arseniks im Kolben mit verdünnter destillirter Salpetersäure wurde derselbe mit der Glasröhre, deren kugelige Erweiterungen ebenfalls mit Salpetersäure gefüllt waren, in der Weise verschlossen, dass bei schiefer Stellung des Kolbens das gebogene offene Ende der Glasröhre nach unten in eine mit Salpetersäure gefüllte Eprouvette mündete. So werden alle von den Gasen mitgerissenen Tröpfchen vollkommen wieder condensirt. Die Glasgefässe wurden vorher längere Zeit mit kochendem Königswasser

behandelt. In dieser Weise wurden 5·0 Grm. Arsentrioxyd in Lösung gebracht und die erhaltene Arsensäure, nachdem durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser die letzten Spuren von Salpetersäure entfernt waren, mit Wasser auf 500 CC. verdünnt (Lösung *B*).

Wir untersuchten zunächst, wie sich die wässerige Lösung von Arsensäure gegen reducirende Agentien im Allgemeinen verhält.

Bunsen (l. c. 321) hatte eine Lösung, die durch Behandeln von 0·1913 Grm. arseniger Säure mit Kalihydrat, Chlor und Salzsäure dargestellt war, in einem bedeckten Becherglase mit 100 CC. concentrirter schwefliger Säure 20 Stunden lang in der Wärme digerirt, die schweflige Säure aus der erkalteten Flüssigkeit durch einen Luftstrom vollständig entfernt und die Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. Der erhaltene Niederschlag war ein Gemenge, bestehend in 100 Theilen aus 48·17 Trisulfid und 51·27 Pentasulfid. Die Reduction war demnach trotz der langen Digestion mit schwefliger Säure etwa bis zur Hälfte fortgeschritten.

Wir wiederholten den Versuch mit einer Lösung von reiner Arsensäure.

Versuch V. 50 CC. der Lösung *B*, enthaltend Arsensäure, aus 0·5 Grm. arseniger Säure dargestellt, wurden in einem bedeckten Becherglase mit 100 CC. concentrirter schwefliger Säure 20 Stunden lang bei 60° C. digerirt und die Lösung ganz genau so, wie oben von Bunsen beschrieben wurde, behandelt. Der erhaltene orangefarbige Niederschlag wog 0·6209 Grm. Das Gewicht des Arsenpentasulfids sollte 0·7836 Grm., das des Arsentrisulfids 0·6216 Grm. betragen. Da das Filtrat vollkommen arsenfrei war, so muss der Niederschlag für reines Arsentrisulfid angesehen werden.

	Berechnet	Gefunden
Arsentrisulfid..	0·6216 Grm.	0·6209 Grm.

Aus diesem Versuche sieht man nicht nur, dass die Lösung freier Arsensäure durch schweflige Säure vollkommen reducirt wird, sondern auch (durch Vergleich mit Bunsen's parallelem Versuche), dass die absolute Menge der reducirten Arsensäure viel grösser ist und die Reduction unter ganz gleichen

Bedingungen viel leichter vor sich geht, als bei Anwendung der stark chlorwasserstoffsauren Lösung eines arsensauren Salzes.

Durch die nun folgenden Versuche sollte ermittelt werden, ob und inwiefern die Lösungen freier Arsensäure auch der Reduction durch Schwefelwasserstoff weniger leicht widerstehen als salzsaure Lösungen eines Arseniats.

Leitet man in eine Auflösung von Arsensäure in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur einen nicht zu langsamen Strom von Schwefelwasserstoff, so wird die Flüssigkeit je nach der Concentration nach 5—15 Minuten opalisirend und dann milchig getrübt, aber der, anfangs wie feinvertheilter Schwefel aussehende Niederschlag nimmt bald eine hellcitronengelbe Farbe an und ist zuweilen durchscheinend, besonders bei nur wenigen Graden über Null. Dasselbe tritt ein nach Zusatz von viel Schwefelwasserstoffwasser zu einer verdünnten Arsensäurelösung. Wird die Flüssigkeit auf ein Filter gebracht, so geht sie in der Form einer hellcitronengelben Milch vollkommen durch das Filter hindurch und nach Auswaschen mit Wasser bleibt auf dem Filter nichts zurück. Der Niederschlag, in grösserer Menge dargestellt, hat die Farbe und hauptsächlich auch die Zusammensetzung des Arsenpentasulfids (s. unten) und Alles führt zu der Annahme, dass unter den genannten Umständen, besonders bei niedriger Temperatur, eine neue colloidale Modification des Arsenpentasulfids entsteht. In der hellgrünlichgelben Milch zeigt sich bei gewisser Verdünnung auch nach mehrtägigem Stehen bei 2—4° C. nicht der geringste Unterschied zwischen Flüssigkeit und Niederschlag; bei etwa 20° aber findet die Absonderung des noch immer unfiltrirbaren Niederschlages aus der trüben Flüssigkeit etwas weniger langsam statt.

Durch Zusatz einer Säure oder auch einer Salzlösung wird der Niederschlag bald flockig und besonders bei etwas höherer Temperatur (z. B. 20° C.) und nach längerem Stehen in Wasser unlöslich, so dass er sich dann sowohl filtriren, als auch mit Wasser auswaschen lässt. Dies entspricht einem Übergange der colloidalen Form in die gewöhnliche.

Über die Producte anhaltender Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Lösungen reiner Arsensäure geben die folgenden Versuche Bescheid.

Versuch VI. 50 CC. der Arsensäurelösung *B* (entsprechend 0·5 Grm. As_2O_3) wurden mit 50 CC. Wasser verdünnt und bei 16—18° C. mit einem raschen Strome von Schwefelwasserstoff behandelt. Neben den oben ausführlich beschriebenen Erscheinungen bemerkt man nach mehreren Stunden, dass die Farbe des Niederschlages aus Citronengelb in Orangegelb verwandelt wird, woraus man schon auf theilweise Bildung von Arsentrisulfid schliessen kann.

Nach 48 Stunden wurde das Einleiten von Schwefelwasserstoff unterbrochen und, um den gebildeten Niederschlag filtriren, sammeln und wägen zu können, mit 10 CC. Salzsäure und einer Lösung von 10 Grm. Salmiak in Wasser versetzt. Nach kurzem Erwärmen der Flüssigkeit scheidet sich der Niederschlag vollkommen ab.

Da der Niederschlag viel freien Schwefel enthält, so muss er nach üblichem Auswaschen mit Wasser und Alkohol längere Zeit und wiederholt mit reinem Schwefelkohlenstoff behandelt werden, was am besten in der Weise geschieht, dass man die Trichterröhre unten verstopft und Schwefelkohlenstoff aufs Filter giesst. Die Extraction des freien Schwefels ist erst dann als vollkommen anzusehen, wenn der Schwefelkohlenstoff sechs- bis achtmal, und zwar im Ganzen gegen eine halbe Stunde eingewirkt hatte.[1]

---

[1] Um die Wirkung von Schwefelkohlenstoff auf Gemenge von Arsensulfiden mit (durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs entstandenem) Schwefel und die Löslichkeit des letzteren in Schwefelkohlenstoff zu studiren, wurden folgende zwei Versuche angestellt:

Versuch VII. Eine salzsaure Lösung von Kaliumarseniat, entsprechend 0·15 Grm. As_2O_3, wurde bei Gegenwart von 1 Grm. $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$ auf 60° erwärmt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das entstehende Eisenchlorür hatte auf die Arsensäure keine reducirende Wirkung ausgeübt. Der Niederschlag von Arsenpentasulfid + Schwefel wurde nur flüchtig viermal mit Schwefelkohlenstoff gewaschen. Nach erstem Trocknen wog er 0·2604 Grm. statt 0·2350 Grm. und nach nochmaligem wiederholten Auslaugen mit Schwefelkohlenstoff 0·2548 Grm., so dass von den durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Eisenchlorid entstandenen 0·0591 Grm. Schwefel nach erster Behandlung 0·0254 Grm, nach zweiter Behandlung 0·0198 Grm. wahrscheinlich grösstentheils als unlöslicher Schwefel, der sich unter diesen Umständen nach Selmi (Gmelin-Kraut's Handb., 6. Aufl., 1. Bd., 2. Abth., S. 166) bilden soll, beim Niederschlage zurückblieben.

Das Gewicht des bei 107° getrockneten Niederschlages betrug 0·7606 Grm.

Aus dem Filtrate wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bei 70° C. und dann zum Erkalten noch 0·0010 Grm. Arsenpentasulfid erhalten, woraus man sieht, dass die Fällung bis auf 0·13% vollständig war.

Das Gesammtgewicht des Niederschlages betrug 0·7616 Grm. (*A*). Reines Pentasulfid (aus 0·5 Grm. As_2O_3) würde 0·78358 Grm. (*B*), reines Trisulfid dagegen nur 0·62165 Grm. (*C*) wägen. Der Niederschlag ist daher offenbar ein Gemenge von viel Arsenpentasulfid mit wenig Arsentrisulfid und das gegenseitige Verhältniss beider lässt sich leicht berechnen[1] zu:

Arsenpentasulfid...	86·43
Arsentrisulfid	13·57
	100·00

Versuch IX. Die Darstellung des Gemenges beider Sulfide wurde bei 4° C. wiederholt. Das gewaschene und getrocknete Sulfidgemenge wurde analysirt.

Versuch VIII. Eine Lösung von Arsensäure, entsprechend 0·5 Grm. arseniger Säure, wurde, wie beim Versuch X (s. unten) bei 80° durch Schwefelwasserstoff gefällt und der Schwefelkohlenstoff nur viermal durchlaufen lassen. Das Gewicht des Niederschlages betrug 0·7792 Grm. statt 0·7618 Grm., welche beim Versuch X erhalten wurden, wenn der Schwefel aus dem Niederschlage vollkommen extrahirt wurde. Es blieben also 0·0174 Grm. Schwefel ungelöst zurück!

Bei den folgenden Versuchen wurde das Auslaugen sehr sorgfältig und unter Vermeidung von grellem Lichte ausgeführt.

[1] Die Procentmenge des Trisulfids ist $\frac{100(B-A)}{B-C}$, der Rest ist Pentasulfid.

Diese, sowie die auf der Schwefelbestimmung im Sulfid basirende Rechnungsmethode ist der einzig verlässliche Weg zu entscheiden, ob der Niederschlag das Trisulfid, Pentasulfid oder ein Gemenge beider ist, vorausgesetzt, dass der bei der Oxydation des Schwefelwasserstoffs entstehende Schwefel nicht die „unlösliche" Modification enthält. Die eingangs erwähnte Rose'sche Probe eignet sich dazu viel weniger oder gar nicht, weil selbst dann kein gelber Niederschlag von Silberarsenit entsteht, wenn das geprüfte Sulfidgemenge eine durch die Synthese nachweisbare geringe Menge von Arsentrisulfid enthält.

a) 0·3322 Grm. lieferten 1·212 Grm. $BaSO_4$ = 50·173% Schwefel,

b) 0·7675 Grm. lieferten 2·800 Grm. $BaSO_4$ = 50·176% Schwefel,

im Mittel 50·175% Schwefel.

Das Arsentrisulfid enthält 39·069%, das Pentasulfid 51·66% Schwefel. In dem Gemenge überwiegt demnach das Pentasulfid, und zwar ergibt sich die procentische Zusammensetzung[1] zu:

Arsenpentasulfid...	85·57
Arsentrisulfid	14·43
	100·00

Wie man sieht, führen die beiden eben erwähnten Rechnungsmethoden zu dem gleichen Resultate.

Versuch X. 50 CC. der Lösung *B* wurden mit 50 CC. Wasser verdünnt, bei 40° C. mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Gas bis zum Erkalten der Flüssigkeit durch 12 Stunden eingeleitet. Um den Niederschlag filtriren zu können und die letzten, noch in Lösung enthaltenen Spuren von Arsen als Pentasulfid mitzufällen, wurde die Flüssigkeit mit einer Lösung von 10 Grm. reinem Salmiak in 100 CC. Wasser und 10 CC. Salzsäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff bei 40° behandelt. Das Gewicht des Niederschlages betrug 0·7589 Grm. und seine Zusammensetzung ist:

Arsenpentasulfid...	84·76
Arsentrisulfid	15·24
	100·00

Versuch XI. 50 CC. der Lösung *B* wurden mit 50 CC. Wasser verdünnt und bei 80° C. mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach 5 Minuten entsteht eine schwache Trübung, welche bald beinahe rein weiss wird und nach 10 Minuten beginnt auf der Oberfläche der milchigen Flüssigkeit citronengelbes Pentasulfid sich auszuscheiden. Bald trübt sich die Flüssigkeit citronengelb

[1] Aus dem Verhältniss des im Gemenge enthaltenen Arsens zu der Menge des daraus darstellbaren Trisulfids und Pentasulfids.

und auf ihrer Oberfläche bildet sich eine orangerothe krystallinische Kruste von Trisulfid. Das Einleiten bei 80° C. dauerte 6 Stunden und wurde noch 24 Stunden bei 18° fortgesetzt. Nach Zusatz von 10 Grm. Salmiak in 100 CC. gelöst, liess man den Niederschlag bei 60° absitzen und filtrirte etc. Das Gewicht des bei 107° getrockneten Niederschlages betrug 0·7515 Grm. Das Filtrat wurde mit 25 CC. Salzsäure versetzt und bei 70° gefällt, wobei noch 0·0043 Grm. Arsenpentasulfid erhalten wurden. Man sieht daraus, dass selbst nach anhaltender Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in der Wärme auf Arsensäurelösungen die Fällung noch unvollständig ist, indem 0·56% des ganzen Sulfids in Lösung verblieben.

Das Gewicht des gesammten Niederschlages betrug 0·7618 Grm. und seine Zusammensetzung ist:

Arsenpentasulfid...	86·56
Arsentrisulfid	13·44
	100·00

Aus den Versuchen VI, IX, X und XI sieht man, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff (die Geschwindigkeit, mit welcher das Gas durch die Lösungen strich, war bei allen Versuchen annähernd gleich) auf Lösungen reiner Arsensäure zwischen 4—80° eine theilweise Reduction derselben zu arseniger Säure stattfindet und dass dann durch weitere Einwirkung von Schwefelwasserstoff neben Arsenpentasulfid auch Arsentrisulfid gefällt wird, dessen Menge zwischen 13·44 und 15·24% der gebildeten Sulfide variirt. Das sich bildende Quantum von Trisulfid scheint aber von der Temperatur unabhängig zu sein.

Dritte Versuchsreihe. Arsensäure bei Gegenwart von Salzen.

Versuch XII. 50 CC. der Arsensäurelösung *B* wurden mit einer Lösung von 10 Grm. Salmiak in 100 CC. Wasser vermischt und bei 17° C. mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der entstehende Niederschlag war dunkler orange als die vorigen (Versuche VI, IX—XI). Die Lösung wurde durch Erwärmen auf 70° C. geklärt und bis zum Erkalten mit H_2S behandelt. Der Niederschlag wog 0·7221 Grm. Aus dem Filtrate wurden nach Zusatz von 10 CC. Salzsäure durch Schwefelwasserstoff bei 70° noch 0·0271 Grm.

Pentasulfid erhalten. Die Fällung bei Gegenwart von Salmiak ist demnach weniger vollständig als bei reinen Arsensäurelösungen, indem 3·62% der Sulfide der Fällung entgingen. Aus dem Gesammtgewicht des erhaltenen Niederschlags = 0·7492 Grm. ergibt sich seine Zusammensetzung zu:

Arsenpentasulfid...	78·77
Arsentrisulfid	21·23
	100·00

Versuch XIII wurde genau wie XII ausgeführt, aber mit 0·5601 Grm. zu Arsensäure oxydirter arseniger Säure, und indem nur der nach 24 Stunden bei 4° C. gefällte Niederschlag gesammelt wurde. Sein Gewicht betrug 0·7625 Grm. Bei Annahme der obigen Zusammensetzung des Niederschlages ist die gefällte Menge gleich 90·85%, während 9·15% der Sulfide der Fällung entgingen.

Versuch XIV. 0·5601 Grm. As_2O_3, zu Arsensäure oxydirt und bei 8° C. gefällt, lieferten nach 24 Stunden 0·8085 Grm. gemengter Sulfide = 96·33% der ganzen Menge, während 3·67% in Lösung verblieben.

Versuch XV. 50 CC. der Arsensäurelösung *B* wurden mit einer Lösung von 10 Grm. Salmiak in 100 CC. Wasser vermischt und bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach einer Viertelstunde zeigt sich eine rein weisse Fällung von Schwefel, nach einer halben Stunde ein orangefarbiger Niederschlag. Von nun an entsteht derselbe so rasch, dass nach einer Stunde alles Fällbare gefällt ist, indem sich der flockige voluminöse Niederschlag rasch zu Boden setzt und die Flüssigkeit ganz klar wird. Nun wurde die Lösung mit fünf Tropfen Salzsäure versetzt und nach einer Viertelstunde mit 10 CC. derselben Säure, um alles Arsen auszufällen. Das Einleiten des Gases dauerte noch eine Stunde bei 70° C. und dann noch 12 Stunden bis zu völligem Erkalten. Das Gewicht des ganz besonders sorgfältig mit Schwefelkohlenstoff extrahirten Niederschlages betrug 0·7018 Grm. Seine Zusammensetzung ist:

Arsenpentasulfid...	49·50
Arsentrisulfid	50·50
	100·00

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei Gegenwart von Salmiak die Reduction der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff viel weiter geht als bei reiner Arsensäure (es werden 56·25% des ganzen Arsens zu As_2S_3 umgewandelt), und dass dieselbe bei erhöhter Temperatur bedeutend zunimmt. Trotzdem ist aber die Fällung viel weniger vollständig als bei Anwendung reiner Säure.

Vierte Versuchsreihe. Arsensäure in salzsaurer Lösung.

Versuch XVI. 50 CC. der Arsensäurelösung *B* wurden mit 50 CC. Wasser verdünnt, mit 20 CC. concentrirter Salzsäure versetzt, und bei 17° C. mit Schwefelwasserstoff gefällt. Da nach 24 Stunden in der Lösung noch einige Milligramm ungefällte Arsensäure anzunehmen waren (vergl. Vers. II und III), so wurde dieser Rest bei 70° gefällt, und nach zweitägigem Stehenlassen filtrirt. Die Farbe des Niederschlages war citrongelb und in jeder Beziehung identisch mit der des Pentasulfids. Sein Gewicht bei 107° betrug 0·7833 Grm., während sich für das Pentasulfid 0·7836 Grm. berechnet. Aus dieser partiellen Synthese ergibt sich wiederum die Zusammensetzung des Arsenpentasulfids wie folgt:

	Berechnet	Gefunden
Arsen.....	48·34	48·36
Schwefel	51·66	51·64
	100·00	100·00

Versuch XVII. Arsensäure, entstanden durch Oxydation von 0·6970 Grm. As_2O_3 wurde in Wasser gelöst, mit 10 Grm. Ammoniumnitrat versetzt, mit Salzsäure stark angesäuert und bei 75° gefällt. Das Gewicht des Niederschlages betrug 1·0905 Grm. und derselbe ist wiederum Pentasulfid, dessen Menge 1·0923 Grm. betragen soll.

Versuch XVIII. Eine Auflösung von Arsensäure wurde mit Ammoniumnitrat und Salzsäure versetzt und bei 10° C. gefällt. Die Analyse des nach 12 Stunden gebildeten und bei 107° C. getrockneten Niederschlages ergab:

a) 0·2745 Grm. Sulfid lieferten 1·0305 Grm. $BaSO_4$.

b) 0·4 Grm. Sulfid lieferten 1·4975 Grm. $BaSO_4$.

Die Darstellung wurde bei 4° C. wiederholt.

c) 0·505 Grm. Sulfid lieferten 1·901 Grm. $BaSO_4$.

Daraus ergibt sich, dass der Niederschlag Arsenpentasulfid ist.

	Berechnet	Gefunden: *a*	*b*	*c*
Arsen	48·34	—	—	—
Schwefel	51·66	51·62	51·48	51·76
	100·00			

Versuch XIX. Die Bereitung des Sulfids geschah bei 10° C. nach Zusatz von Ammoniumnitrat und nur einer kleinen Menge Salzsäure. Die Analyse ergab:

0·4757 Grm. Sulfid lieferten 1·765 Grm. $BaSO_4$. Dies entspricht 51·02% Schwefel. Aus dieser Zahl ergibt sich, dass der Niederschlag kein reines Pentasulfid war, sondern ein Gemenge mit Trisulfid, von folgender Zusammensetzung:

Arsenpentasulfid	93·66
Arsentrisulfid	6·34
	100·00

Bei allen bis jetzt angeführten und in verschiedener Weise variirten Versuchen wurde, um in Bezug auf die beim Vorgange der Fällung in der Flüssigkeit vorhandene Menge von Schwefelwasserstoff, vergleichbare Resultate zu erreichen, die Menge des Gases möglichst gleich erhalten, indem man die Zahl der durch die Flüssigkeit streichenden Gasblasen ungefähr auf 300 per Minute regulirte.

Um aber zu erfahren, wie sich eine Arsensäurelösung, welche bei Anwendung von überschüssigem Schwefelwasserstoff reines Arsenpentasulfid liefert, verhält, wenn die Menge des dieselbe in der gleichen Zeit passirenden Gases viel kleiner wird, wurde der folgende Versuch angestellt.

Versuch XX. 100 CC. der Lösung *A* (welche zu den Versuchen I bis IV diente und 0·3 Grm. Arsentrioxyd als arsensaures Salz in stark salzsaurer Lösung bei Gegenwart von viel KCl enthielt) wurden mit 50 CC. Wasser versetzt und auf 70° erwärmt. In die Lösung wurde ein so langsamer Strom von Schwefel-

wasserstoff eingeleitet, als sich nur erreichen liess, nämlich 20—25 Gasblasen in der Minute.

Die nach 20 Minuten entstehende Trübung war nahezu weiss und nach 30 Minuten begannen auf der Oberfläche der Flüssigkeit orangrothe Krusten von Arsentrisulfid sich abzuscheiden. Gleichzeitig wurde die Flüssigkeit durch Bildung von feinvertheiltem Pentasulfid hellgelb. Nach 5 Stunden war die Fällung beendet, so dass der Gasstrom nunmehr durch 12 Stunden bis zum Erkalten eingeleitet, und dann filtrirt werden konnte. Das Gewicht des Niederschlages betrug 0·4413 Grm. Seine Zusammensetzung ist:

Arsenpentasulfid	70·31
Arsentrisulfid	29·69
	100·00

Hieraus folgt, dass die stark salzsaure Lösung eines Arseniats, die sich sowohl durch schweflige Säure als auch durch Schwefelwasserstoff als viel schwerer reducirbar erwies, denn eine Lösung reiner Arsensäure, durch das letztere Gas in der Wärme bedeutend weiter reducirt wird, wenn dasselbe in sehr kleiner Menge vorhanden ist.

Aus der Analogie kann man ferner in Bezug auf die zweite und dritte Versuchsreihe schliessen, dass auch bei Anwendung einer reinen oder nur Salmiak enthaltenden Lösung von Arsensäure die gesagte Reduction in der Wärme desto weiter gehen wird, je langsamer das Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung strömt.

Es folgt ferner aus der ganzen vierten Versuchreihe, dass die Arsensäure nach Zusatz einer hinreichenden Menge von Salzsäure, oder auch von Salzsäure und einem Ammoniumsalz ihre Reducirbarkeit durch Schwefelwasserstoff, wenn derselbe im Überschuss vorhanden ist, verliert und sich gegen dieses Reagens in derselben Weise verhält, wie die stark salzsaure Lösung von Kaliumarseniat. Ist jedoch die Menge von Salzsäure gering im Verhältnisse zum anwesenden Ammoniumsalz, so wird schon etwas Arsensäure reducirt und dem Pentasulfid etwas Trisulfid beigemischt. Ohne alle Salzsäure treten dann die unter Vers. XII—XIV beschriebenen Erscheinungen ein.

Die gesammten in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche führen zu dem folgenden Ergebniss:

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wässerige Arsensäure oder saure Lösungen arsensaurer Salze wird, unter sonst gleichen Umständen:

1. desto mehr Arsenpentasulfid gebildet:

a) je grösser die Menge anwesender Salzsäure,

b) je grösser die Menge von Schwefelwasserstoff,

c) je niedriger die Temperatur;

2. desto mehr Arsentrisulfid (neben feinem Schwefel) gebildet:

a) je geringer die Menge anwesender Salzsäure,

b) je geringer die Menge von Schwefelwasserstoff,

c) je höher die Temperatur (zwischen 0°—100 etwa).

3. Freie Arsensäure, besonders bei Gegenwart von Salmiak wird leichter reducirt als saure Lösung eines Arseniats.

4. Das zweite Extrem, d. h. vollständige Bildung von Trisulfid wird sich weniger leicht, wenn überhaupt, erreichen lassen im Vergleich zum ersten Extrem, d. h. Bildung von Pentasulfid. Vielleicht ist die relative Bildungsfähigkeit beider Sulfide durch eine asymptotische Curve darstellbar, doch entzieht sich vor der Hand der Hauptfactor, die Schwefelwasserstoffmenge, der mathematischen Behandlung.

Kritik älterer Angaben.

Die Angabe von Berzelius, dass aus wässerigen Arsensäurelösungen durch Schwefelwasserstoff das Arsenpentasulfid gefällt wird, ist nur in qualitiver Hinsicht, d. h. nur insofern richtig, als die Reaction der Hauptsache nach in diesem Sinne verläuft, wenn keine fremde Substanz zugegen ist. Sie ist vollkommen richtig, wenn salzsaure Lösungen von Arsensäure oder arsensauren Salzen (bei Überschuss von Schwefelwasserstoff) in Betracht gezogen werden.

Die Angabe von Wackenroder und von H. Ludwig ist nur in Bezug auf die zwischen Arsensäure und Schwefelwasserstoff verlaufende Nebenreaction richtig. Beide Forscher haben, wie bemerkt, die Reaction nur qualitativ verfolgt, und Beide haben übersehen, dass dasjenige, was sie für „blassgelben“

(Wackenroder), „hellgelben“ oder „hellgräulich-gelben“ (H. Ludwig) Schwefel hielten, nichts Anderes als Arsenpentasulfid ist. Bei Gegenwart von Salzsäure tritt, wie gesagt, die erwähnte Nebenreaction entweder noch mehr in den Hintergrund oder tritt überhaupt nicht ein.

Die Beobachtung von H. Rose, dass bei kurzer Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine wässerige Lösung von Arsensäure die letztere theilweise zu arseniger Säure reducirt wird, ist richtig. Rose übersieht nur, dass sein milchig sich ausscheidender, schwer filtrirbarer Schwefel (von dem er übrigens sagt, dass ihm stets etwas Schwefelarsen beigemengt ist) der Hauptsache nach aus (colloidalem) Arsenpentasulfid besteht. Wir haben den oben beschriebenen Versuch Rose's mehreremal (ebenfalls nur qualitativ) wiederholt, wobei wir die Bedingungen desselben (Concentration, Dauer der Einwirkung, Temperatur) wechselten, aber erhielten immer das Trisulfid mit Pentasulfid gemischt. Auch Rose gibt keinen weder qualitativen noch quantitativen Beweis, dass der von ihm erhaltene Niederschlag das reine Trisulfid ist, und der Schluss, dass das Arsenpentasulfid und sogar auch das Antimonpentasulfid in isolirter Form nicht existiren können, ist entschieden unhaltbar.

Was folgt nun aus Bunsen's und unseren eigenen Versuchen mit Rücksicht auf das Verhalten von Arsensäurelösungen gegen Schwefelwasserstoff vom Standpunkte der analytischen Chemie?

Da bei der qualitativen Probe, wie sie von Praktikanten regelmässig ausgeführt wird, stets stark mit Salzsäure angesäuerte Lösungen von Arsensäure oder von arsensauren Salzen mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, so sollte darüber in den Lehrbüchern der analytischen Chemie ungefähr wie folgt berichtet werden:

„Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff im raschen Strome auf Arsensäure bildet sich nur langsam Arsenpentasulfid, aber vollständig, wenn die Lösung freie Salzsäure enthält und erwärmt wird:

$$2\,H_3AsO_4 + 5\,H_2S = As_2S_5 + 8\,H_2O.$$

In Lösungen freier Säure, oder, bei langsamem Einleiten des Gases in saure Lösungen der Arseniate, verläuft neben dieser Hauptreaction noch die folgende Nebenreaction in zwei Phasen:

a) $H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3 + S + H_2O$.

b) $2\,H_3AsO_3 + 3\,H_2S = As_2S_3 + 6\,H_2O$."

Zur quantitativen Bestimmung der Arsensäure als Sulfid eignet sich nur die Überführung in das Pentasulfid, und zwar indem man streng nach Bunsen arbeitet, oder, wenn freie Arsensäure vorliegen sollte, die Lösung nach Zusatz von viel Salzsäure durch viel Schwefelwasserstoff in der Wärme fällt.

Warum bei der in der vorliegenden Abhandlung studirten Reaction in der einen Reihe von Fällen nur Arsenpentasulfid, in der anderen Reihe aber (durch Reduction) neben diesem noch das Arsentrisulfid, und zwar zuweilen in überwiegender Menge sich bildet, dafür sind wir nicht im Stande eine Erklärung zu geben, so dass die Frage vorläufig ein interessantes Problem der chemischen Dynamik bleibt. Vielleicht spielt hier der moleculare Zustand, in welchem sich die Arsensäure in den verschiedenen Fällen befindet, eine gewisse Rolle.

Die Zerlegung der elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente.

Von **Julius Miesler.**

(Aus dem physik.-chem. Laboratorium der k. k. Universität in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1887.)

Durch die Anwendung von Quecksilber-Tropfelektroden sind wir im Stande, die elektromotorischen Kräfte beliebiger, aus mehreren Flüssigkeiten bestehenden Elemente zu zerlegen und den Sitz der verschiedenen Potentialdifferenzen zu bestimmen. Die durch Messung mit den Tropfelektroden gewonnenen Resultate können wir dann dadurch auf ihre Richtigkeit prüfen, dass wir die Summe aller der gemessenen Potentialdifferenzen mit der gesammten elektromotorischen Kraft des untersuchten Elementes vergleichen. In dieser Weise hat zuerst Herr Dr. J. Moser (Wien, Anzeiger 1887, XIX, Monatshefte für Chemie, VIII. Bd., VIII. Heft, 1887) Messungen am Daniell'schen und Latimer-Clark-Element vorgenommen. Eine weitere Anzahl in der Praxis gebräuchlicher Elemente bildeten den Gegenstand meiner Untersuchung. Gemessen wurden die Potentialdifferenzen am Kreiscompensator des Universalgalvanometers von Siemens und Halske und mit einem sehr constanten Normal-Daniell verglichen. Diese Art der Messung gewährt grössere Sicherheit und Genauigkeit als die mittelst des Quadranten-Elektrometers.

1. Daniell-Element.

Ich wiederholte die Beobachtung am Daniell-Elemente mit neuer Quecksilbertropfelektrode und fand dieselben Werthe wie Herr Dr. J. Moser. Die Gesammtkraft des untersuchten Daniell-Elementes betrug 1·06 Volt, ebenso viel wie die elektromotorische Kraft meines Normal-Daniell. Die Kraft betrug zwischen

$$Zn \mid ZnSO_4 \qquad 1{\cdot}06 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$Zn \mid Zn\,SO_4 \mid Cu\,SO_4 \quad 1{\cdot}28 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$Cu \mid Cu\,SO_4 \quad 0{\cdot}22 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit.

Die Potentialdifferenz zwischen Kupfer und Kupfersulfat subtrahirt sich somit von der Summe der beiden anderen Kräfte, und wir erhalten wieder 1·06 Volt, was mit der anfangs gemessenen elektromotorischen Kraft des Elementes stimmt.

2. Grove-Element.

Es wurde ein solches Element nach dem Schema

$$Zn \mid H_2\,SO_4 \mid HNO_3 \mid Pt$$

mit verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure aus drei Gläsern und zwei Hebern gebildet. Die ganze elektromotorische Kraft des so gebildeten Elementes fand ich gleich 1·62 Volt.

Die Potentialdifferenz ergab sich zwischen

$$Zn \mid H_2SO_4 \quad 1{\cdot}06 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$Zn \mid H_2SO_4 \mid HNO_3 \quad 1{\cdot}42 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$Pt \mid HNO_3 \quad 0{\cdot}20 \text{ Volt}$$

von der Flüssigkeit zum Metall.

Hier addiren sich alle drei Potentialdifferenzen und geben die ursprünglich bestimmte elektromotorische Kraft zur Summe. Concentrirte Salpetersäure habe ich vorläufig nicht angewendet, weil ich bis jetzt noch keine Vorrichtung besitze, um das bereits abgetropfte Quecksilber vor dem Angriff der concentrirten Salpetersäure zu schützen.

3. Bunsen-Element.

a) mit Salpetersäure.

Auch hier verwendete ich aus dem eben angeführten Grunde keine concentrirte, sondern verdünnte Salpetersäure. Die elektromotorische Kraft meines, ähnlich dem Grove'schen zusammengestellten Elements war 1·77 Volt,

die Kraft zwischen

$$Zn \mid H_2SO_4 \quad 1{\cdot}06 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$Zn \mid H_2SO_4 \mid HNO_3 \quad 1{\cdot}40 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$C \mid HNO_3 \quad 0{\cdot}38 \text{ Volt}$$

von der Flüssigkeit zum Metall.

Hier addiren sich wiederum sämmtliche Potentialdifferenzen und geben bis auf einen Fehler von 0·01 Volt die anfängliche elektromotorische Kraft des Elementes.

b) Mit Chromsäure.

Bei dieser Abänderung des eigentlichen Elementes stand die Kohle in einem Gefässe, das eine Lösung von doppeltchromsaurem Natron und Schwefelsäure enthielt.

Elektromotorische Kraft = 2·18 Volt.

Die Potentialdifferenz betrug zwischen

$$Zn \mid H_2SO_4 \quad 1{\cdot}06 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$Zn \mid H_2SO_4 \mid H_2CrO_4 \quad 1{\cdot}56 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$C \mid H_2CrO_4 \mid \quad 0{\cdot}62 \text{ Volt}$$

von der Flüssigkeit zur Kohle.

Die Summe ist gleich der anfangs beobachteten Kraft.

4. Grenet-Element.

(Flaschen-Element, Tauch-Element genannt.)

Bei diesem Elemente befanden sich ein Kohlenstab und ein Zinkstab in einem einzigen Glase, in dem wieder eine Lösung von doppeltchromsaurem Natron mit Schwefelsäure war.

Das Element gab 2·02 Volt.

Die Kraft war zwischen

$$Zn \mid H_2CrO_4 \quad 1{\cdot}42 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$C \mid H_2CrO_4 \quad 0{\cdot}61 \text{ Volt}$$

von der Flüssigkeit zur Kohle.

Beide Kräfte summiren sich und geben bis auf eine Differenz von 0·01 die anfängliche Kraft.

5. Smee-Element.

Hier fand ich, dass der eine der Summanden, die Potentialdifferenz zwischen Platin und der verdünnten Schwefelsäure verschwindet.

Das Element hatte eine elektromotorische Kraft von 1·06 Volt. Die Potentialdifferenz war zwischen

$$Zn \mid H_2SO_4 \quad 1{\cdot}06 \text{ Volt}$$
$$Pt \mid H_2SO_4 \quad 0$$

Somit dient die gasfreie Platinelektrode, welche also in die Thätigkeit des Elementes activ nicht eingreift, bloss als ableitende Elektrode für das Potential der Schwefelsäure.

6. Lalande-Element.

Dieses Element, aus einem Glase mit Ätzkali gebildet, in das ein Zinkstab und ein kleines Gläschen tauchten, in dem sich ein Kupferblech, umgeben von Kupferoxyd, befand, gab eine elektromotorische Kraft von 1·17 Volt.

Die Potentialdifferenz betrug zwischen

$$Zn \mid KOH \quad 1{\cdot}35 \text{ Volt}$$

vom Metall zur Flüssigkeit,

$$Cu, CuO \mid KOH \quad 0{\cdot}18$$

vom Kupfer, beziehungsweise Kupferoxyd zur Flüssigkeit.

Demnach subtrahirt sich die Kraft zwischen Kupferoxyd und Ätzkali von der Potentialdifferenz zwischen Zink und Ätzkali, wodurch wir die anfänglich beobachtete Kraft 1·17 Volt erhalten.

7. Leclanché-Element.

Es wurde nach dem Schema

$$Zn \mid NH_4Cl \mid C, MnO_2$$

mittelst eines Glases gebildet, das Chlorammonium in gesättigter Lösung enthielt. In das Glas tauchten ein Zinkstab und ein kleines Gläschen mit gekörntem Pyrolusit (MnO_2), vermengt mit Kohle; ein Kohlenstab bildete die ableitende Elektrode. Das so

zusammengestellte Leclanché-Element besass eine elektromotorische Kraft von 1·68 Volt.

Die Potentialdifferenz betrug zwischen

$Zn \mid NH_4Cl$ 1·03 Volt

vom Metall zur Flüssigkeit,

$C, MnO_2 \mid NH_4Cl$ 0·65 Volt

vom Chlorammonium zur Kohle und zum Pyrolusit.

Die Summe der sich addirenden Kräfte ist gleich 1·68 Volt, der ursprünglich beobachteten Kraft des Elementes.

Hieran schliesse ich der Anschaulichkeit halber eine Zusammenstellung aller bereits bestimmten und in ihre Summanden zerlegten Elemente.

Daniell-Element (Moser).

$Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$

In Volt: 1·06 → 0·22 → 0·22 ← Ganze Kraft = 1·06.

Latimer-Clark-Element (Moser).

$Zn \mid ZnSO_4 \mid HgSO_4 \mid Hg$

In Volt: 1·06 → 0·37 → Ganze Kraft = 1·43.

Grove-Element.

$Zn \mid H_2SO_4 \mid HNO_3 \mid Pt$

In Volt: 1·06 → 0·36 → 0·20 → Ganze Kraft = 1·62.

Bunsen-Element (mit Salpetersäure).

$Zn \mid H_2SO_4 \mid HNO_3 \mid C$

In Volt: 1·06 → 0·34 → 0·38 → Ganze Kraft = 1·78.

Bunsen-Element (mit Chromsäure).

$Zn \mid H_2SO_4 \mid H_2CrO_4 \mid C$

In Volt: 1·06 → 0·50 → 0·62 → Ganze Kraft = 2·18.

Grenet-Element.

$Zn \mid H_2CrO_4 \mid C$

In Volt: 1·42 → 0·61 → Ganze Kraft = 2·02.

Smee-Element.

$Zn \mid H_2SO_4 \mid Pt$

$\rightarrow$

In Volt: 1·06 0 Ganze Kraft = 1·06

Lalande-Element.

$Zn \mid KOH \mid Cu, CuO$

$\rightarrow \quad \leftarrow$

In Volt: 1·35 0·18 Ganze Kraft = 1·17

Leclanché-Element.

$Zn \mid NH_4Cl \mid MnO_2, C$

$\rightarrow \quad \rightarrow$

In Volt: 1·03 0·65 Ganze Kraft = 1·68.

Die Messungen der die einzelnen Summanden einer galvanischen Kette darstellenden Potentialdifferenzen gewähren einen Einblick in die innere Thätigkeit der Elemente. Jene Ketten, bei denen die Potentialdifferenz zwischen der positiven Elektrode und der sie umgebenden Flüssigkeit sich zu den übrigen Potentialdifferenzen in der Kette addirt, sind die stärksten, so das Latimer-Clark-, Bunsen-, Grove- und Leclanché-Element. Bei einem der untersuchten Elemente, dem Smee-Element, war zwischen der positiven Elektrode und der Flüssigkeit keine Differenz. Endlich bei der dritten Gruppe von Elementen, dem Daniell- und Lalande-Elemente, subtrahirte sich die Potentialdifferenz zwischen der positiven Elektrode und der sie umgebenden Flüssigkeit von den übrigen Potentialdifferenzen.

Die Messungen fortsetzend, werde ich seinerzeit die Ehre haben, über andere praktisch und theoretisch interessante Elemente der Akademie zu berichten.

Bemerkungen über das Congoroth als Index, insonderheit in Rücksicht auf den Harn.

Von **Ernst Brücke.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. November 1887.)

I.

In der Sitzung unserer Classe vom 3. März d. J. habe ich versucht, aus dem Verhalten von Säureniederschlägen in Congorothlösungen gegen den Harn den Beweis abzuleiten, dass der letztere keine freie Säure enthalte, wie dieses schon Liebig lehrte.

Dr. C. Wurster hat in dem Centralblatte für Physiologie (Nr. 11, S. 240) gegen die Beweisführung geltend gemacht, dass nach seinen Untersuchungen auch Flüssigkeiten, welche freie Essigsäure, und zwar in beträchtlicher Menge, enthalten, wenn sie zugleich ammoniakhaltig sind, mit Congoroth ähnliche rothe Lösungen geben wie der Harn.

Ich habe in Nr. 26 desselben Blattes die Richtigkeit dieses Einwandes vollkommen anerkannt, zugleich aber gezeigt, dass die färbenden Substanzen beider Lösungen nicht identisch sind, dass nur die Ähnlichkeit in der Farbe der Flüssigkeiten uns hindert, sie zu unterscheiden.

„Man fülle", sagte ich, „ein Reagirglas zur Hälfte mit Harn, ein zweites gleichweites ebenso mit einer verdünnten mit Essigsäure übersäuerten Lösung von Ammoniak in Wasser. Man färbe beide mit Congorothlösung, so dass sie möglichst gleich erscheinen. Ist dies erreicht, so trage man in beide Flüssigkeiten Magnesiumsulfat in Substanz ein. Sie verhalten sich dagegen sehr verschieden. Der Harn bleibt roth, die Ammoniumacetat mit Essigsäure enthaltende Lösung ändert ihre Farbe in Braunroth, wird endlich braun und trüb und scheidet bei längerem Stehen ein dunkles, fast schwärzliches Sediment aus. Die färbenden Substanzen in beiden Flüssigkeiten sind also nicht identisch, die höchst ähn-

liche Farbe der Lösungen hindert nur, sie zu unterscheiden. Man muss bei diesem Versuche die Ammoniaklösung stark sauer machen. Schon normales Ammoniumacetat röthet Lakmus, wenn auch schwach. Ausserdem aber existirt ein saueres Salz, und wenn die Essigsäure nur hinreichend wäre, dieses zu bilden, so würde ein negativer Erfolg bedeutungslos sein, denn nur freie Säure muss nach der Regel Congoroth verändern. Die saueren Salze müssen in dieser Richtung erst einzeln untersucht werden."

Auf die eben beschriebene Betrachtung gestützt, habe ich nun versucht, ob man die Anwendbarkeit des Congorothes als Index erweitern könne.

Zunächst stellte ich saueres essigsaueres Ammoniak dar. Die Lösung des neutralen Acetats wurde so lange eingedampft, bis sie sich in der Kälte dicht mit Krystallnadeln durchsetzte, so dass das Ganze als zusammenhängender Kuchen ausgeleert werden konnte. Nachdem die Mutterlauge abgesaugt war, wurde aus den Krystallen eine verdünnte Lösung bereitet. Sie verhielt sich mit Congoroth gefärbt dem Magnesiumsulfat gegenüber ähnlich, wie ich es vorhin von den übersäuerten Ammoniaklösungen beschrieben habe. Da man dem saueren Acetat zwei Moleküle Säure auf eines des normalen Salzes zuschreibt, so neutralisirte ich aus der graduirten Pipette Ammoniak mit Essigsäure unter Anwendung von Lakmus und, sobald die blaue Farbe in die rosenrothe umgeschlagen war, setzte ich noch einmal eine der verbrauchten fast gleiche Menge von Essigsäure hinzu. Die Flüssigkeit verhielt sich wie die Lösung der Krystalle des saueren Acetats, wenn ich aber nach dem Neutralisiren eine im Vergleiche zu der verbrauchten nur geringe Menge von Essigsäure zusetzte, so blieb die Wirkung aus.

Die Menge musste indessen sehr gering sein; war sie etwas grösser, so trat die Wirkung, wenn auch verspätet, auf.

Eine Lösung von sauerem Ammoniumacetat ist relativ unempfindlich gegen weiteren Zusatz nicht nur von Essigsäure, sondern auch von anderen, selbst stärkeren Säuren. Die Unempfindlichkeit ist um so grösser, je grösser die Menge des gelösten Acetats ist.

Ich habe in meiner ersten Mittheilung schon bemerkt, dass concentrirte Kochsalzlösung der Congorothreaction abträglich sei,

auch andere Salze verhalten sich ähnlich, aber durch Aussalzen mittels Magnesiumsulfat kann man sich überzeugen, ob das Congoroth, trotz der rothen Farbe der Flüssigkeit, doch verändert ist oder nicht. Das Vertrauen auf dies Verfahren erleidet aber eine Einschränkung. Es kann nämlich durch einzelne sogenannte Neutralsalze in der That ein Theil der in der Flüssigkeit enthaltenen Säure, beziehungsweise, wenn die Säurenmenge gering ist, die ganze Säure, unwirksam gemacht werden. Gewöhnliches schwefelsaures Natron bläut bekanntlich rothes Lakmuspapier und dem entsprechend verhält es sich auch gegen Congoroth.

Ist nun beispielsweise ein Natronsalz in der Flüssigkeit, in welche man Magnesiumsulfat einträgt, so kann sich dabei so viel Natriumsulfat bilden, dass dadurch das Aussalzen der saueren Congorothverbindung gehindert wird. Ähnliches muss von allen Salzen erwartet werden, die im reinen Zustande, wenn auch erst nach längerer Einwirkung, rothes Lakmuspapier bläuen.

Eigenthümlich ist das Verhalten von normalem Ammoniumsulfat, welches Lakmus röthet. Wenn man eine Lösung von Congoroth im Wasser mittels einer sehr geringen Menge ClH violett bis blau macht, so kann man sie durch einen mässigen Zusatz von Ammoniumsulfat röther machen, wenn man dagegen in die rothe wässerige Lösung Ammoniumsulfat in Substanz und in beträchtlicher Menge einträgt, so wird das Congoroth im Sinne der sauren Beschaffenheit des Sulfats verändert.

Saueres essigsaueres Ammon ist keineswegs das einzige sauere Salz, welches Congoroth verändert. Saueres weinsaueres Ammon thut dies noch in viel auffallenderer Weise. Man erhält damit ein schönes und tiefes Violett. Ebenso verhält sich saueres weinsaueres Kali. Das Congoroth eignet sich deshalb auch nicht dazu, Wein auf freie Säure zu untersuchen. Die Farbe wird indessen, so viel ich gesehen habe, nur violett, nicht blau; ja das sauere weinsauere Kali bietet einen gewissen Schutz gegen die bläuende Eigenschaft der Säuren. Einer solchen violetten Lösung gegenüber bleibt eine Quantität Chlorwasserstoffsäure unwirksam, welche eine reine Lösung von Congoroth in Wasser sofort blau machen würde. Es ist mir dies umsomehr aufgefallen, als eine wässerige Lösung von Weinsäure eine rein wässerige Congorothlösung schon bei mässigem Zusatze blau macht. Die Erscheinung mag damit

zusammenhängen, dass das sauere Salz mit dem Congoroth eine schwerer lösliche Verbindung bildet, welche dann der Zersetzung einen grösseren Widerstand entgegensetzt.

Da sich der Einfluss der Salze bei der Anwendung des Congorothes so störend erweist, so habe ich gesucht, denselben zu vermindern, indem ich mit viel Wasser verdünne und behufs des Erkennens der Farbe durch eine viel dickere Schicht hindurch sehe, als sie ein Reagirglas bietet. Es ist klar, dass ich dann die Menge des Congorothes, welche auf die Masseinheit der Flüssigkeit kommt, entsprechend vermindern muss. Als Beispiel dieses Verfahrens diene folgendes. Man giesst in ein Reagirglas, das zum dritten Theile mit Wasser gefüllt ist, etwas Ammoniak und färbt mit Congoroth. Dann setzt man Essigsäure hinzu, bis die Flüssigkeit darnach riecht und stark sauer rangirt. Sie ist noch immer roth, zwar etwas bräunlicher als eine Congorothlösung in reinem Wasser, aber doch bei gleich tiefer Farbe kaum davon zu unterscheiden. Nun giesst man die Flüssigkeit in ein mit Wasser gefülltes Glasgefäss von etwa 12 Ctm. Durchmesser, das auf einem Blatte weissen Papiers steht und bringt die Farbe durch Hinzutröpfeln von etwas Congorothlösung auf ein lichtes Rosenroth. In einem daneben stehenden gleich weiten Gefässe färbt man mittels Congoroth destillirtes Wasser bis zum selben Sättigungsgrade der Farbe. Dann sieht man deutlich, dass dasselbe nicht den Stich zum Purpur, zum Violettroth, annimmt wie die Lösung in dem anderen Gefässe.

Diese Versuche, so wie alle früher beschriebenen, müssen mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser angestellt werden. Das Wasser muss auch in dicker Schicht nach Zusatz von Nessleri-schem Reagens vollkommen klar und farblos bleiben. In meinem Laboratorium wird seit vielen Jahren dem zu destillirenden Wasser Weinsäure zugesetzt, um das sich bildende Ammoniak nicht in das Destillat übergehen zu lassen.

II.

Wenden wir uns nun zu dem Verhalten des Harns gegen Congoroth. Ich ziehe dabei nur stark sauere Harne in Betracht, theils solche, welche ein Sediment aus saueren harnsaueren Salzen, ein sogenanntes *Sedimentum latericium* ausscheiden, theils solche,

welche schon in den ersten 24 Stunden freiwillig Harnsäure in Krystallen absetzen.

Wird solcher Harn mittels einer wässerigen Congorothlösung stark gefärbt und dann schwefelsauere Magnesia in Substanz eingetragen und kräftig geschüttelt, so bleibt die Flüssigkeit roth, während eine sauer gemachte Lösung von Ammoniumacetat unter denselben Umständen unter den Augen des Beobachters braun wird und das im ersten Theile beschriebene Sediment absetzt. Nach Stunden oder Tagen senkt sich auch beim Harne aus der rothen Flüssigkeit eine Wolke herab, die zwar noch roth ist, aber dunkler und dunkler wird, je mehr sie sich zusammenballt. Leert man die Flüssigkeit auf ein Filtrum, so bleibt auf demselben ein sehr dunkler Rückstand, der aber da, wo er das Papier in dünnerer Lage bedeckt, immer noch roth ist, während das in gleicher Weise behandelte sauere Ammoniumacetat einen schwärzlichen Filterrückstand gibt, der beim Waschen mit Wasser, indem er sich theilweise löst, erst flohfarben oder violett, dann purpurfarben und erst dann roth wird.

Da diese Niederschläge des Harns keinem der in anderen Flüssigkeiten durch Säure oder durch sauere Salze erzeugten Niederschläge völlig gleichen, so könnte zunächst Zweifel erhoben werden, ob sie mit der saueren Beschaffenheit des Harns überhaupt etwas zu thun haben. Ich glaube dies aber doch vertreten zu können.

Etwas Niederschlag bildet sich in jeder nicht zu verdünnten Lösung von Congoroth in Wasser, wenn sie mit schwefelsauerer Magnesia gesättigt wird, aber in den stark saueren Harnen waren die Niederschläge reichlicher und dunkler als in den schwach saueren, und wenn zu den ersteren ein Parallelversuch angestellt wurde, bei dem ich dem Harne so viel Natronlauge zusetzte, dass sich ein Theil des Kalkes als unlösliches Phosphat ausschied, so war der Niederschlag auch weniger reichlich und lichter.

Ein Morgenharn eines anscheinend gesunden Menschen, der schon innerhalb der ersten 24 Stunden Harnsäure in Krystallen ausschied, bildete bei der beschriebenen Behandlung einen reichlicheren und dunkleren Niederschlag, als ein damit verglichener von einem reichlichen *Sedimentum latericium* abfiltrirter Fieberharn. Es scheint aber nicht allein die Menge, sondern auch die

Art der in Action tretenden Säure in Betracht zu kommen. Das reichlichste, dunkelste und am schnellsten nach dem Zusetzen von schwefelsauerer Magnesia auftretende Sediment zeigte ein Harn, der allerdings gegen Lakmus sehr stark sauer reagirte, aber beim Stehen keine Harnsäure absetzte.

Wenn also der Zusammenhang zwischen Säuregrad und Niederschlag wohl kaum bezweifelt werden kann, so sind wir doch nach dem, was im ersten Abschnitte dieser Mittheilung über die Wirkung einiger sauerer Salze gesagt ist, durchaus nicht in der Lage, aus diesen Versuchen auf freie Säure zu schliessen. Die Resultate können eben sowohl durch sauere Salze hervorgebracht sein.

Einige Harne habe ich mittels der oben beschriebenen Verdünnungsmethode untersucht, aber mit durchaus negativem Erfolge. Das Glas, welches den Harn enthielt, neigte nie mehr, wohl aber weniger zum Purpurroth, als die reine verdünnte Congorothlösung. Die an sich gelbe Farbe des Harns, wenn auch die färbende Kraft desselben nur gering ist, ist dieser Art der Untersuchung ungünstig.

Wenn man übrigens mit Congoroth lebhaft gefärbten Harn so lange mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis er sich verdunkelt, aber im Reagirglase noch mit braunrother Farbe durchsichtig ist, und dann die Verdünnungsprobe macht, und noch nach Bedürfniss Congoroth hinzufügt, so sieht man den Stich zum Purpur deutlich, nur ist die Farbe weniger schön, wegen der Absorption, welche der Harn auf die kurzwelligen Strahlen ausübt. Noch deutlicher wird der Unterschied, wenn man der als Vergleichslösung dienenden reinen Congorothlösung so viel unvermischten Harn hinzusetzt, als man für den Versuch verbraucht hat. Die gelbe Farbe des Harns ist also kein absolutes Hinderniss für das Verfahren, sondern nur ein relatives.

Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin.

Von G. v. Georgievics.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. December 1887.)

Wie ich vor kurzem[1] mitgetheilt habe, entsteht durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Chinolin bei 300° C. Parachinolinsulfosäure, und sprach ich damals die Vermuthung aus, dieselbe wäre aus zuerst gebildeter Orthochinolinsulfosäure, durch Wanderung der Sulfogruppe entstanden.

War diese Vermuthung richtig, so muss nicht nur die Orthochinolinsulfosäure in die Parasäure überführbar sein, sondern es muss sich die erstere, welche bisher nur bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure erhalten wurde, auch durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Chinolin bilden.

Um nun dies auf experimentellem Wege zu entscheiden, wurden die nachstehend mitgetheilten Versuche angestellt.

Dieselben sollten andererseits auch darüber Auskunft geben, ob sich bei der oben genannten Reaction nicht auch noch andere isomere Säuren bilden.

Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Orthochinolinsulfosäure.

Orthochinolinsulfosäure, nach der Methode von Lubavin[2] dargestellt, wurde mit der siebenfachen Menge Schwefelsäure durch 8^h auf 300° erhitzt.

Es entstand Parachinolinsulfosäure in einer Ausbeute von 70 Procent, was folgende Versuche beweisen. Sie gibt in der

[1] Monatshefte f. Chemie, Bd. 8, S. 577.

[2] Ann. d. Ch. 155. 313.

Kalischmelze[1] ein Phenol, das bei der Verbrennung folgende Daten lieferte:

0·2452 Grm. Substanz gaben 0·665 Grm. CO_2 und 0·1129 Grm. H_2O.

Gefunden	Berechnet für C_9H_6NOH
C.....74·06%	C.....74·48%
H ..... 5·09%	H ..... 4·83%

Es schmilzt bei 193° (uncorr.) und zeigt auch in seinen Reactionen volle Übereinstimmung mit Paraoxychinolin.

Ferner wurde die Sulfosäure in Form des Kalisalzes mit Cyankalium destillirt, und lieferte hierbei ein Cyanid, das bei 131° C. (uncorr.) schmilzt und sich in Salzsäure mit intensiv rother Farbe löst, daher Paracyanchinolin[2] ist.

Dieses Cyanid, mit Salzsäure verseift, gibt eine Carbonsäure, welche mit Parachinolinbenzcarbonsäure identisch ist.

Im Capillarröhrchen erhitzt, sintert sie nämlich bei 160° und schmilzt bei 283—285° unter starker Zersetzung.[3] Ihr Ammonsalz gibt ferner alle die für jenes der Parachinolinbenzcarbonsäure charakteristischen Reactionen, wie sie seinerzeit von Schlosser und Skraup beschrieben wurden.

Es ist hiermit also bewiesen, dass sich Orthochinolinsulfosäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 300° C. in Parachinolinsulfosäure umsetzt. Diese Umwandlung beginnt jedoch schon bei niedrigerer Temperatur, und zwar bei etwa 250°.

---

[1] In meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand steht bei Beschreibung desselben Versuches irrthümlich, dass nach dem Schmelzen mit H_2SO_4 neutralisirt wird. Es muss nämlich mit CO_2 übersättigt und dann erst mit Äther ausgeschüttelt werden. Man erhält dann mit einem Schlag analysenreines Paraoxychinolin, so dass also diese Methode für die Darstellung kleiner Mengen dieses sonst schwer zu reinigenden Präparates sehr zu empfehlen ist. Ich bemerke noch, dass beim Sättigen mit CO_2 eine schön krystallinische Fällung entsteht, die nicht das Phenol selbst, sondern eine additionelle Verbindung desselben mit doppeltkohlensaurem Kali ist. Man erhält dieselbe auch durch Fällung einer kalischen Lösung des Phenols mit doppeltkohlensaurem Natron.

[2] Fischer und Willmack, Berl. Ber. XVII., 440.

[3] Der Schmelzpunkt der Parachinolinbenzcarbonsäure liegt um 6—8° höher. Es genügt aber die allergeringste Verunreinigung, um denselben um mehrere Grade zu drücken.

Bei Temperaturen unter 250° konnte jedoch keine Veränderung der Orthosäure constatirt werden. Es wurde eine Reihe von Versuchen zwischen 120 und 250° ausgeführt und das Reactionsproduct von 20 zu 20 Grad isolirt und versucht, durch Darstellung des Kalksalzes eine eventuell gebildete isomere Säure zu isoliren.

Diese Versuche gaben alle insoferne ein negatives Resultat, als die Bildung einer solchen in keinem Falle beobachtet wurde.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin bei Temperaturen unter 300°.

Der Zweck dieser Versuche war, zu ermitteln, ob durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Chinolin überhaupt Orthosäure gebildet wird, da ja nur in diesem Falle die Bildung von Parachinolinsulfosäure aus zuerst entstehender Orthosäure durch Wanderung der Sulfogruppe angenommen werden kann.

Diese Versuche ergaben, dass die Sulfurirung bei 220—230° beginnt, und dass die gebildete Säure Orthochinolinsulfosäure ist.

Sie hatte nämlich alle Eigenschaften derselben. Gab auch in der Kalischmelze[1] ein Phenol, das mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, den Schmelzpunkt 74° hat und auch in allen seinen übrigen Reactionen mit dem so charakteristischen Orthooxychinolin völlige Übereinstimmung zeigt.

Die Temperaturen, bei welchen sich Ortho- und Parachinolinsulfosäure bilden, liegen jedoch merkwürdig nahe bei einander.

Es lag mir daran, die Temperatur, bei welcher die Bildung der Parasäure erfolgt, möglichst genau zu ermitteln. Dieselbe wurde bei 240—250° gefunden.

Von der bei dieser Temperatur entstehenden Sulfosäure wurde behufs Identificirung mit Parachinolinsulfosäure, das Phenol, das Cyanid und die Carbonsäure dargestellt.

Das Phenol gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0·2055 Grm. Substanz gaben 0·5587 Grm. CO_2 und 0·0913 Grm. H_2O.

[1] Diese Schmelze wird am besten bei 190—200° ausgeführt.

Gefunden	Berechnet für C_9H_6NOH
C.....74·16%	C....74·48%
H..... 4·93%	H.... 4·83%

Es schmilzt bei 193° (uncorr.) und ist daher Paraoxychinolin.

Das Cyanid hatte den Schmelzpunkt 131°, löste sich in Salzsäure mit intensiv rother Farbe und gab beim Verseifen eine Carbonsäure mit allen Eigenschaften der Parachinolinbenzcarbonsäure von Schlosser und Skraup. —

Während also durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chinolin neben viel Ortho- bei niedriger Temperatur nur Meta-, bei höherer Temperatur nur Anachinolinsulfosäure entsteht, wird durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure zuerst nur Ortho-, dann nur Parachinolinsulfosäure gebildet.

Es kann daraus geschlossen werden, dass die Wanderungen der Sulfogruppe in dem Sinne verlaufen, dass dieselbe aus der Ortho- in die Parastellung, aus der Meta- in die Anastellung tritt.[1]

Ein Versuch, durch Erhitzen von Parachinolinsulfosäure mit Schwefelsäure auf Temperaturen über 300° eine weitere Wanderung der Sulfogruppe zu erzielen, gab ein negatives Resultat.

Da ich bei höherer Temperatur stets nur Parasäure erhielt, so schien es von Interesse zu untersuchen was geschieht, wenn Schwefelsäure unter denselben Umständen auf ein Chinolin einwirkt, in welchem die Parastellung bereits besetzt ist.

Der Versuch wurde mit Paraoxychinolin gemacht und ergab, dass in diesem Fall die Schwefelsäure nicht sulfurirend, sondern oxydirend wirkt.

Was die Interpretation der Wanderung der Sulfogruppe — aus der Ortho- in die Parastellung — betrifft, so kann dieselbe auf verschiedene Weise geschehen.

In Anbetracht des allgemeineren Interesses dieses Punktes der vorliegenden Arbeit wurden mehrere Versuche angestellt, um diese Frage wenigstens zum Theil zu lösen.

[1] Ersteres ist durch meine Versuche bewiesen, letzteres durch die einschlägigen Arbeiten von Fischer und Willmack, La Coste und Lellmann sehr wahrscheinlich gemacht.

Einen Anhaltspunkt lieferte das intermediäre Auftreten von Chinolin bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Orthochinolinsulfosäure bei Temperaturen unter 250°. Nimmt man nämlich diese Einwirkung bei 200—240° vor, so kann man aus dem Reactionsproduct nach Entfernung des grössten Theils der Schwefelsäure durch Fällen mit Baryt und nachdem die Flüssigkeit alkalisch gemacht wurde, Chinolin abscheiden.

Dieses wurde mit Äther ausgeschüttelt und durch Fractionirung gereinigt.

Es ging hiebei innerhalb 234—235° C. (uncorr.) über und gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0·2846 Grm. Substanz gaben 0·8561 Grm. CO_2 und 0·1516 Grm. H_2O.

Gefunden	Berechnet für C_9H_7N
C.....83·63%	C....83·72%
H..... 5·9 %	H.... 5·42%

Es ist also erwiesen, dass bei der Umwandlung von Ortho- in Parachinolinsulfosäure intermediär Chinolin gebildet wird.

Um zu erfahren, ob dasselbe durch Abspaltung der Sulfogruppe entstanden war, wurde Orthochinolinsulfosäure in einem indifferenten Lösungsmittel (verdünntes Glycerin) im geschlossenen Rohr auf 220° erhitzt.

Der Versuch ergab insoferne ein negatives Resultat, als sich hiebei keine Spur von freiem Chinolin bildete. Die Sulfosäure hatte sich vollständig in einen schön dunkelrothen Farbstoff umgewandelt.

Eine zweite Möglichkeit, die hier in Betracht kommen konnte, war die, dass sich aus der SO_3H-Gruppe zuerst SO_2 abspaltet und dieses das entstandene Oxychinolin zu Chinolin reducirt.

Orthooxychinolin mit flüssiger schwefliger Säure im geschlossenen Rohr auf 220° erhitzt, gab jedoch keine Spur von Chinolin.

Da beide in dieser Richtung angestellten Versuche kein positives Resultat ergeben haben, so muss diese Frage unentschieden gelassen werden. —

Zur besseren Charakteristik der Parachinolinsulfosäure möge an dieser Stelle eine Krystallmessung derselben mitgetheilt werden, welche ich der besonderen Freundlichkeit des Herrn Dr. Köchlin verdanke.

Wenn man eine sehr verdünnte wässerige Lösung von Parachinolinsulfosäure während längerer Zeit (ein bis zwei Monate) sich selbst überlässt, so erhält man die Säure in langen glasglänzenden monoklinen Nadeln, über welche mir Herr Dr. Köchlin Folgendes mittheilt:

Die Substanz ist monoklin; die Combination ist *m. c*, wobei

$m = (110) =$ Grundprisma
$c = (001) =$ Basis genommen wurde.

Axenverhältnis $a : b = 1 \cdot 3514 : 1$
$\beta = 66° 46' 26''$

gerechnet aus den Winkeln

$cm' = 001 : 110 = 76° 26'$
$m' m'' = 110 : \bar{1}10 = 73° 0'$

Die Winkel zeigten Schwankungen bis zu 2° und liessen sich nur annähernd bestimmen, weil die Krystalle nicht einfach sondern Complexe annähernd paralleler Individuen sind. —

Einwirkung von H_2SO_4 auf Cinchoninsäure.

Auch aus Cinchoninsäure wird durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure bei 300° direct die entsprechende Parasulfosäure gebildet.

Da dies auch eine rasche und bequeme Methode der Darstellung dieses Präparates ist, so sollen hier einige Details derselben beschrieben werden.

Man erhitzt Cinchoninsäure mit der 6—7fachen Menge englischer Schwefelsäure im offenen Kolben am Sandbade auf 290—300° durch $8-10^h$.

Dann wird die Lösung in sehr viel Wasser gegossen und etwa dreiviertel der angewandten Schwefelsäure kochend mit Bariumcarbonat ausgefällt.

Nachdem man filtrirt, den Niederschlag von Bariumsulfat mehrmals mit Wasser ausgekocht, und die Lösungen vereinigt

hat, wird solange concentrirt, bis in einer erkalteten Probe nach 1—2^h eine feste Ausscheidung bemerkbar ist. Nun muss mindestens 24^h stehen gelassen werden.

Um die Ausscheidung der Sulfosäure, welche die Neigung hat übersättigte Lösungen zu geben, zu befördern, muss von Zeit zu Zeit verrührt und die Wände des Gefässes mit einem Glasstabe gerieben werden.

Nach der oben angegebenen Zeit ist die Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt, welcher von der Mutterlauge in entsprechender Weise möglichst sorgfältig getrennt wird.

Durch 2—3maliges Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle, erhält man vollkommen reine Parasulfocinchoninsäure in einer Ausbeute von etwas mehr als 40% der theoretisch berechneten.

Die Mutterlauge enthält — wenn obige Vorschriften eingehalten werden, nur mehr Spuren von Parasäure, neben einer zweiten, vielleicht isomeren Säure.

Behufs Identificirung der, auf die oben beschriebene Weise erhaltenen Säure mit β-sulfocinchoninsäure wurde diese nach den Angaben von Weidel[1] dargestellt und zeigten beide Säuren in allen ihren Eigenschaften vollkommene Übereinstimmung.

Ferner wurden die Krystallwasserbestimmung, die Verbrennung und die Kalischmelze gemacht.

Die hiebei erhaltenen Resultate waren folgende:

0·3062 Grm. Substanz haben beim Trocknen bei 130° 0·0385 Grm. H_2O verloren.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6SO_3HNO_2+2aq.$
12·57% H_2O	12·45% H_2O

Als Mittel zweier Verbrennungen erhielt ich folgende Zahlen

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6SO_3HNO_2$
C....47·38%	C....47·43%
H.... 3·5 %	H.... 2·76%

[1] Monatshefte f. Chemie, II. Bd., S. 565.

In der Kalischmelze, die nach den diesbezüglichen Angaben der oben citirten Arbeit durchgeführt wurde, erhielt ich eine Oxysäure, die bei der Verbrennung folgende Zahlen gab:

0·1967 Grm. Substanz gaben 0·4561 Grm. CO_2 und 0·0695 Grm. H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$
C....63·24%	C....63·48%
H.... 3·92%	H.... 3·7 %.

Diese Säure schmilzt über 315° und zeigt in ihrem Verhalten volle Übereinstimmung mit den Eigenschaften der von Weide beschriebenen β-oxycinchoninsäure,[1] als auch mit Skraup's Xanthochinsäure,[2] welche beide letzteren ja ebenfalls zweifellos identisch sind.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Orthochinolinsulfosäure geht beim Erhitzen mit englischer Schwefelsäure bei 240—300° glatt in Parasäure über.
2. Es wird bei dieser Umwandlung intermediär Chinolin abgespalten.
3. Durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Chinolin wird zuerst bei 220° Ortho-, dann bei 240—300° Parachinolinsulfosäure und zwar nur diese beiden gebildet.
4. Auch aus Cinchoninsäure erhält man durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure bei höherer Temperatur die entsprechende Parasäure.

---

[1] Monatshefte f. Chemie, II. Bd., S. 572.
[2] Monatshefte f. Chemie, II. Bd., S. 602.

Trennung des Zinnoxydes von Wolframsäure.

Von **Eduard Donath** und **Franz Müllner.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der Bergakademie in Leoben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. December 1887.)

Gegenwärtig, wo wolframhältige Bronzen und verschiedene andere zinn- und wolframhältige Legirungen[1] erzeugt und mannigfach verwendet werden, kommt der Analytiker häufiger als früher in die Lage, eine Trennung obiger beiden Körper durchzuführen, und dies war auch die Veranlassung, dass wir nach einem sicheren und rascher ausführbaren Verfahren für diesen Zweck suchten, da die bisher angegebenen Methoden entweder keine ganz zuverlässigen Resultate lieferten, oder etwas umständlich in der Durchführung waren.

Die von uns im Folgenden beschriebene Methode, welche wir an Mischungen bekannter Zusammensetzung aus Zinnoxyd (dargestellt aus reinem Zinn durch Behandeln mit Salpetersäure und Glühen des Zinnsäurehydrats) und Wolframsäure (dargestellt aus Natriumwolframat durch Zersetzung mit Salzsäure) geprüft haben, beruht darauf, dass Zinnoxyd beim Glühen mit feinst vertheiltem Zink zu einem Schwamm von metallischem Zinn reducirt wird, der sich später leicht in heisser verdünnter Salzsäure löst, während Wolframsäure bei dieser Behandlung blos zu blauem Wolframoxyd reducirt wird, welches leicht durch Oxydation in die in Salzsäure unlösliche Wolframsäure übergeht. Das Zink kann zu diesem Zwecke entweder in Form von Zinkstaub, Zinkpulver oder auch feinst gefeiltem Zink angewendet werden. Zinkstaub wirkt am energischesten, doch enthält er stets bekanntlich geringe Mengen von Eisen und namentlich Blei und Cadmium, welch letztere die Genauigkeit der Resultate immerhin beeinflussen können. Empfehlenswerther ist deshalb

[1] Die Firma Biermann in Hannover erzeugt namentlich für metallurgische Zwecke grössere Quantitäten der mannigfachsten Wolframlegirungen.

das als Zincum pulv. purris. käufliche Präparat, von dessen völliger Reinheit man sich jedoch immer vorher überzeugen muss, da wir unter anderem auch schon nicht unbeträchtliche Mengen von Zinn in einem solchen Präparate gefunden haben. Durch Feilen von chemisch reinem Stangenzink mittelst einer harten und sehr feinen Feile und Ausziehen des Feilpulvers mittelst eines kräftigen Magneten, bis eine Probe bei entsprechender Prüfung keine Reaction auf Eisen zeigt, erhält man ebenfalls ein ganz brauchbares Material zur Durchführung der Reduction.

Die Trennung der in Rede stehenden Körper wird nun in folgender Weise ausgeführt. Das geglühte und gewogene Gemisch von Zinnoxyd und Wolframsäure, wie es in der Regel bei der Analyse solcher Legirungen durch Zersetzung mit Salpetersäure erhalten wird, wird in einer Achatschale mit dem doppelten Volum von Zinkstaub, Zinkpulver oder Zinkfeile zerrieben und unter Nachspülen mit letzterem in einen kleinen Porzellantiegel gebracht. Bei Anwendung von Zinkstaub genügt schon eine einfache Mischung im Tiegel selbst; bei Zinkpulver oder Feile muss die Mischung in der Achatschale sorgfältigst gerieben werden. Der bedeckte Tiegel wird nun durch eine Viertelstunde stark geglüht; nach dem Abkühlen bringt man den schwammigen Inhalt in ein Becherglas, übergiesst hier mit mässig verdünnter Salzsäure (1 Theil Säure, 2 Theile Wasser), spült mit dieser Säure auch die am Tiegel haftenden Reste heraus und erhält die Flüssigkeit im Kochen bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten und demnach alles Zinn vollständig gelöst ist. Die Flüssigkeit wird nun etwas abkühlen gelassen und vorsichtig gepulvertes Kaliumchlorat eingetragen bis das blaue Wolframoxyd zu gelber Wolframsäure oxydirt ist und die Flüssigkeit absolut nicht mehr blau gefärbt erscheint.[1] Die nun mit dem mindestens anderthalbfachen Volum Wasser verdünnte Flüssigkeit wird 24 Stunden stehen gelassen, die ausgeschiedene Wolframsäure abfiltrirt, zuerst mit, mit Salpetersäure angesäuertem Wasser und schliesslich mit einer verdünnten heissen Lösung von Ammoniumnitrat gewaschen, da beim Waschen mit Wasser allein stets trübe Filtrate erhalten werden.

[1] Die blaue Farbe der Lösung rührt jedenfalls nur von äusserst fein suspendirtem blauen Wolframoxyd her.

Schliesslich wird der getrocknete Niederschlag geglüht und die Wolframsäure gewogen. Man kann sich damit begnügen das Zinnoxyd aus der Differenz beider Körper zu rechnen. Zur directen Bestimmung desselben braucht man blos im Filtrat durch Schwefelwasserstoff in der Kälte das Zinn als Sulfid zu fällen, um letzteres durch anhaltendes Glühen bei Luftzutritt, allenfalls unter Zuhilfenahme von salpetersaurem Ammoniak, in Zinnoxyd überzuführen. Diese directe Bestimmung des Zinns in der angegebenen Weise kann jedoch nur dann erfolgen, wenn man sich zur Reduction nicht des Zinkstaubes bedient hat, da sonst der Cadmiumgehalt des letzteren die Resultate beeinflusst.

Folgende erhaltene Resultate mögen als Belege für die Genauigkeit der beschriebenen Methode dienen.

	Angewendet:	Erhalten:
I.	WO_3 : 0·4654 SnO_2 : 0·5041	WO_3 : 0·4706
II.	WO_3 : 0·5943 SnO_2 : 0·7003	WO_3 : 0·5959
III.	WO_3 : 0·5622 SnO_2 : 0·6475	WO_3 : 0·5585
IV.	WO_3 : 0·0449 SnO_2 : 1·1891	WO_3 : 0·0431 SnO_2 : 1·1912
V.	WO_3 : 0·8355 SnO_2 : 0·0978	WO_3 : 0·8307 SnO_2 : 0·0970

In den zwei ersten Fällen wurde zur Reduction Zinkstaub, in den letzteren chemisch reine Zinkfeile angewendet. Die höheren Resultate der ersteren Fälle sind durch den Bleigehalt des Zinkstaubes, der mit der Wolframsäure zur Wägung gelangt, bedingt; im Allgemeinen findet man sogar unbeträchtlich weniger Wolframsäure als angewendet wurde. Dies rührt davon her, dass man wegen der Flüchtigkeit des Zinnchlorides die Flüssigkeit nicht wie es nothwendig wäre, vollständig zur Trockne eindampfen darf. Lässt man jedoch dieselbe längere Zeit, z. B. 2 Tage stehen, so scheiden sich auch die letzten Spuren von Wolframsäure ab und man wird in diesem Falle auch genauere Resultate erhalten.

Mathematische Spectralanalyse des Magnesiums und der Kohle.

Mitgetheilt

von Dr. **Anton Grünwald,**

o. ö. Professor der Mathematik an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. December 1887.)

Einleitung.

Ich habe der hohen Akademie über die wesentlichsten Ergebnisse meiner Untersuchungen über das Spectrum des Wasserdampfes und die Linienspectren des Wasserstoffes und Sauerstoffes eine vorläufige Mittheilung gemacht, welche in der Sitzung vom 14. Juli 1887 zur Vorlage kam, und von welcher in dem akademischen Anzeiger ein Auszug erschienen ist. Um die darin enthaltenen, auf das Spectrum der Atmosphäre und der Corona bezüglichen Bemerkungen noch rechtzeitig vor der, seitdem leider so ungünstig ausgefallenen Sonnenfinsterniss vom 18. auf den 19. August zur Kenntniss der Astrophysiker zu bringen, wurde darauf eine ähnliche vorläufige Mittheilung in Nr. 2797 der „Astronomischen Nachrichten“ veröffentlicht.

Eine ausführliche Mittheilung über die in Rede stehenden Untersuchungen nebst den dazu gehörigen beweisenden Zahlentabellen werde ich demnächst der hohen Akademie übermitteln.

Um aber die Wichtigkeit, welche die Ergebnisse meiner Forschungen für die Chemie und die Spectralanalyse haben, auf das Schlagendste an speciellen Beispielen zu beleuchten, habe ich zunächst die Spectren des Magnesiums und des Kohlenstoffes auf Grund meiner Theorie untersucht.

Es ist mir gelungen die Bestandtheile der letzteren zu entdecken und deren chemische Natur unzweifelhaft nachzuweisen.

Ich theile diese höchst interessanten und überraschenden Ergebnisse nebst ihren Beweisen in der vorliegenden Abhand-

lung mit, welcher ich hier zur besseren Orientirung der Leser und zur Erleichterung des Verständnisses einige Bemerkungen vorausschicke.

Ich habe im Interesse grösserer Kürze und Übersichtlichkeit der Darstellung eine einfache, und wie ich glaube auch zweckmässige Symbolik eingeführt, um die chemischen Zustände der behandelten Substanzen und die Gruppen von zugehörigen Wellenlängen zu bezeichnen, welche sie in den betreffenden Zuständen erzeugen. Sei nämlich „A“ ein zusammengesetzter Stoff, welcher eine einfachere Substanz „B“ in einem einzigen chemischen Zustande enthält. Die letztere sei wieder eine chemische Verbindung, in welcher eine noch einfachere Substanz „C“ als eine der Componenten in einem einzigen chemischen Zustande vorkommt. Dann soll „A, B, C“ den Stoff „C“ in dem so charakterisirten Zustande, und (A, B, C) die Gruppe der Wellenlängen jener Strahlen bezeichnen, welche der Stoff „C“ in diesem Zustande ausstrahlt. Diese Gruppe ist ein integrirender Theil der Gruppe (A, B) von Wellenlängen, welche der Stoff „A, B“ (das ist der Stoff B in A) erzeugt, und bildet innerhalb und mit derselben eine Partialgruppe des Spectrums von „A“.

Was die Zusammensetzung des Hydrogens und Oxygens aus den primären Elementen a, b und c, welche spectralanalytisch genau charakterisirbar sind, und die bezüglichen Volumformeln $H = b\,a_4$, $O = H'.\,O'$, $O' = b_4\,O''_5$, $O'' = b_4\,c_5$, $O = H'.\,b_4\,(b_4\,c_5)_5$ [1] betrifft, verweise ich auf meine bisherigen (eventuell auf die bald erscheinenden „ausführlichen“) Mittheilungen und beschränke mich hier hinsichtlich der primären Elemente „a“, „b“ und „c“ darauf, die mathematisch-spectralanalytischen Kriterien kurz zusammenzustellen, durch welche sie spectralanalytisch erkannt und nachgewiesen werden können.

Kriterien für die primären Elemente „a“, „b“ und „c“.

I. Sei λ eine der Wellenlängen (H, a), welche das Element „a“ (das „Coronium“) in dem chemischen Zustande, in welchem es gebunden in Hydrogen vorkommt, erzeugt, so ist:

---

[1] Die hier und in der Folge benützten Symbole a, b, c, O, O′, O″ haben dieselbe Bedeutung, wie in den oben angezogenen Mittheilungen.

1.) $\frac{19}{30}\lambda$ eine Wellenlänge der Gruppe (H_2O, H, *a*) des H_2O-Spectrums, und sind, wie ich empirisch gefunden habe, mit grosser Annäherung auch noch

2.) $\frac{3}{4}\lambda$ und 3.) $\frac{56}{75}\lambda$ zwei andere entsprechende Wellenlängen des Wasserspectrums.

II. Sei λ eine Wellenlänge der Strahlengruppe (H, *b*), welche das Element „*b*" in demjenigen Zustande aussendet, in welchem es sich im Hydrogen unter dem Einflusse des „Coroniums" „*a*" befindet.

Dann ist

1.) $\frac{4}{5}\lambda$ eine Wellenlänge der Gruppe (H_2O, H, *b*) des Wasserspectrums (Hauptkriterium);

2.) $\frac{46}{41}\lambda$ eine Wellenlänge der Gruppe (O, O′, *b*) des freien Oxygens, und

2 α) $\frac{23}{32} \times \frac{46}{41}\lambda$ eine dieser entsprechende Wellenlänge der Gruppe (H_2O, O, O′, *b*) des Wasserspectrums;

3.) $\frac{70}{59}\lambda$ eine Wellenlänge der Gruppe (O, O′, O″, *b*) des freien Oxygens, und

3 α) $\frac{21}{32} \times \frac{70}{59}\lambda$ eine der letzteren zugeordnete Wellenlänge der Gruppe (H_2O, O, O′, O″, *b*) des Wasserspectrums.

Da das Wasserspectrum gegenwärtig durch die vorzüglichen Arbeiten von Huggins, und insbesondere von Liveing und Dewar in grossen Umfange und bis auf die schwächsten Strahlen bekannt ist, so sind die rhythmischen Beziehungen der primären Elemente in ihren verschiedenen Condensationsformen zum Wasserspectrum die besten Kriterien zu ihrer Erkennung und Nachweisung. So bilden auch hier die harmonischen Beziehungen unter II 1, 2 α) und 3 α) die sichersten Kennzeichen des Elementes „*b*" in dem Zustande „H, *b*", während seine gleichzeitigen harmonischen Beziehungen zum Oxygen

(unter II 2,3) besser zur Berechnung von bisher noch unbekannten äusserst schwachen Strahlen des letzteren benützt werden.

III. Sei λ eine der Wellenlängen der Gruppe (O, O′, O″, *c*) des primären Elementes „*c*“ in dem Zustande, in welchem es sich innerhalb des freien Oxygens befindet; so ist

1.) $\frac{3}{5}\lambda$ eine Wellenlänge der Gruppen (H_2O, O, O′, O″, *c*) des Wasserspectrums (Hauptkriterium).

2.) $\frac{5}{8}\lambda$ eine Wellenlänge der jener übergeordneten (das heisst dieselbe als eine Theilgruppe einschliessenden) Gruppe (H_2O, O, O′, O″) des Wasserspectrums.

IV. Sei λ eine der Wellenlängen des freien Heliums, das heisst des Heliums in dem Zustande, in welchem es neben dem Coronium „*a*“ frei wird, wenn sich das Hydrogen in hinreichend hoher Temperatur und bei geringem Drucke, unter gleichzeitiger Ausdehnung im Verhältnisse von 2 : 3 dissociirt

Dann ist $\frac{2}{3}\lambda = \lambda'$ eine Wellenlänge der Gruppe (H, *b*) des im Hydrogen chemisch gebundenen Elementes „*b*“, und die letztere Wellenlänge λ' wird als solche durch die Kriterien unter II gekennzeichnet, wenn man dort überall λ' für λ substituirt. Es würden also:

$\frac{4}{5}\lambda'$, $\frac{23}{32}\times\frac{46}{41}\lambda'$, $\frac{21}{32}\times\frac{70}{59}\lambda'$ drei harmonisch zugeordnete Wellenlängen des Wasserspectrums und

$\frac{46}{41}\lambda'$, $\frac{70}{59}\lambda'$ zwei harmonisch entsprechende Wellenlängen des freien Oxygens sein.

V. Nehmen wir dagegen an, es sei λ eine der Wellenlängen des freien Coroniums „*a*“, so wird $\frac{2}{3}\lambda = \lambda'$ die entsprechende Wellenlänge der Gruppe (H, *a*) des im „H“ chemisch gebundenen Coroniums „H, *a*“ und als solche durch die Kriterien unter I charakterisirt sein, wenn man dort vorher λ' für λ setzt.

Es werden also $\frac{19}{30}\lambda'$, $\frac{3}{4}\lambda$ und $\frac{56}{75}\lambda'$ sehr nahe drei Wellenlängen des Wasserspectrums sein, von welchen die erste $\frac{19}{30}\lambda'$ der Gruppe (H_2O, H, *a*) angehört.

VI. Die Wellenlängen aller Strahlen der elementaren Linienspectren des Hydrogens und des Oxygens, mithin auch jene des primären Stoffes „*c*" in dem Zustande, in welchem er im Oxygen vorkommt, werden durch den Factor: $\frac{2}{3}$, den mittleren Condensationsfactor des Hydrogens und Oxygens bei ihrer Verbindung zu H_2O-Dampf, in correspondirende Wellenlängen des Wasserspectrums verwandelt.

Ich mache ferner besonders darauf aufmerksam, dass ein „chemisches Atom" in meinen Untersuchungen keines der bisherigen metaphysischen Atome ist. Das „chemische Atom" meiner Theorie ist ein Complex von vielen, ja von ausserordentlich zahlreichen beweglichen Theilchen, welche elastisch, aber so fest mit einander verbunden sind, dass kein für uns in Betracht kommender chemischer Process im Stande ist, die Verbindung derselben zu sprengen und das „Atom" in Stücke zu zerreissen. Auch die Theilchen des Atoms werden von mir consequenterweise ebensowenig als unveränderlich oder „absolut starr" gedacht, wie das „Atom" selbst; sondern sie können innerhalb endlicher Grenzen Deformationen unterliegen, welche zu ihren Wechselwirkungen in gesetzmässigen Beziehungen stehen.

Bei dieser Auffassung wird es vollkommen begreiflich, dass ein „Atom" ein aus sehr zahlreichen Strahlen von verschiedenen Wellenlängen bestehendes Spectrum haben kann, welches sich gesetzmässig verändert, wenn der chemische Zustand der aus solchen Atomen bestehenden Substanz und ihre Beziehungen zu anderen Substanzen sich ändern. (Es ist nicht unmöglich, ja sogar sehr wahrscheinlich, dass die Theilchen eines Atoms mit den Äthertheilchen oder doch mit Condensationsformen des Äthers identisch sind.)

Ebenso leicht wird man einsehen, dass bei einer innigen Verbindung zweier Atome, bei welcher sich dieselben mit je einem

oder mit mehreren einander besonders nahen Theilchen an einander anschliessen, die letzteren, welche vielleicht im freien Zustande der Atome Schwingungen von verschiedenen Perioden ausführten, nach der chemischen Verbindung der Atome in übereinstimmender Weise schwingen und so reale Vermittler oder wahre bewegliche Knoten- oder Verzweigungspunkte der Moleküle der betreffenden Verbindung werden können. Dies wird dann im Spectrum der Verbindung seinen Ausdruck in der Weise finden müssen, dass es in demselben Strahlen geben wird, welche sowohl der einen als auch der anderen der beiden Componenten angehören und sich bei der Sprengung der Verbindung im Allgemeinen in zwei Strahlen von verschiedenen Perioden auflösen werden, von welchen der eine dem Spectrum der einen nunmehr freien Componente, der andere dem Spectrum der anderen angehört. Im Zusammenhange damit nenne ich solche Strahlen, deren Wellenlängen innerhalb der Beobachtungsfehler gleichzeitig zwei oder mehr Strahlengruppen angehören, welche verschiedenen Componenten einer Verbindung im Spectrum der letzteren entsprechen: „empirische Knoten- oder Verzweigungsstrahlen der betreffenden Gruppen. Derartige Strahlen können wirkliche Knoten oder Verzweigungsstrahlen der Verbindung sein; sie können aber auch möglicherweise Doppelstrahlen (oder mehrfache Strahlen) sein, deren Wellenlängen sehr nahe zusammenfallen, so dass sie innerhalb der Beobachtungsfehler von einander nicht mit Sicherheit unterschieden werden können, welche aber nichts destoweniger von einander verschieden sind und thatsächlich zwei oder mehr nicht identischen Strahlen verschiedener Gruppen angehören.

Beispiele — aber auch nicht mehr — von solchen Knotenstrahlen werden in der folgenden Discussion des Mg- und C-Spectrums vorkommen. Die genaue Bestimmung aller Knotenstrahlen des Mg-s, der C-, sowie des H-s, O-s und der zahlreichen und eigenthümlich vertheilten Knotenstrahlen des Wasserspectrums — muss eingehenden speciellen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Es ist bei der Vergleichung von numerischen Beobachtungsdaten von der grössten Wichtigkeit, solche Zahlen mit ein-

ander zu vergleichen, welche unter denselben Umständen und wo möglich auch von denselben Beobachtern erhalten wurden. Ich habe daher bei meinen vergleichenden Untersuchungen vorzüglich und in erster Reihe die Beobachtungen der Professoren G. D. Liveing und J. Dewar im Cambridge über das Spectrum des Magnesiums und der Kohle (Proceed. Roy. Soc. of London, Vol. 28, 30, 32 und 33 etc., Chemical News Vol. 43), sowie die Ergebnisse der eingehenden Untersuchungen über die Wellenlängen des Wasserspectrums von $\lambda = 2268$ bis $\lambda = 4098 \cdot 1$ zu Grunde gelegt, welche Herr Professor G. D. Liveing in der neuesten Zeit über mein Ansuchen zur Prüfung meiner Theorie angestellt, und mir unterm 19. Juni, 26. Juni, 21. Juli, 20. August und 13. September l. J. brieflich mitgetheilt hat. Ich erfülle nur eine angenehme Pflicht, wenn ich aus diesem Anlasse Herrn Professor G. D. Liveing hier meinen wärmsten Dank für die mir gütigst gewährte Unterstützung ausspreche, durch welche meine Untersuchungen (und insbesondere die vorliegende) auf das wirksamste gefördert, ja erst ermöglicht wurden.

Da wo eine Ergänzung der Beobachtungen Liveing's und Dewar's nöthig war, habe ich die vorzüglichen und sorgfältigen Beobachtungen von Professor W. N. Hartley und W. E. Adeney in Dublin (Philosoph. Transact. of the Royal Society Part I. 1884) benützt.

Herr Professor G. D. Liveing, auf dessen Anregung hin ich insbesondere das Magnesiumspectrum und das Spectrum des Hydrogenmagnesiums untersucht, und dem ich die diesbezüglichen Resultate unterm 31. August l. J. zur Kenntniss gebracht habe, hat die Wichtigkeit derselben in seinem Briefe vom 13. September l. J., in welchem er mir zugleich die Liste der Wellenlängen des Wasserspectrums von $\lambda = 4098 \cdot 1$ bis $\lambda = 3208 \cdot 1$ sandte, mit folgenden Worten anerkannt: „My dear Sir, I thank you very much for your interesting letter of Aug. 31 and also for the copy of your paper published in the „Astronomische Nachrichten". Both have given me a good deal to think about, as they open up a very wide field for further research, of which I shall not live to see the end." . . . . .

Ich glaube hieraus schliessen zu dürfen, dass meine Mittheilungen auch bei andern Chemikern und Spectroskopikern günstige

Aufnahme finden und dieselben anregen werden, durch geeignete Experimente und Beobachtungen zur Prüfung und zum weitern Ausbau der Theorie beizutragen.

I. Theil.

Mathematische Spectralanalyse des Magnesiums.

Hiezu die Tafeln: I, Ia, Ib; IIa, IIb; III, IIIa, IIIb; IV, IVa, IVb.

Die Strahlen des Magnesiums lassen sich in vier Gruppen theilen, welche mathematisch durch ihre rhythmischen Beziehungen zum Wasserspectrum, sowie zu den Spectren des Hydrogens und Oxygens genau definirt werden können.

Die I. Gruppe.

$\lambda =$ 5710 Liveing und Dewar (in 10^{-7} Millimetern),
5529 „ „ „
5527 (Thalén),
b_1 5183 Liveing und Dewar,
b_2 5172 „ „ „
* 4481 „ „ „
* 4456 „ „ „

gehört dem Helium an, welches ohne chemische Condensation oder Dilatation im Magnesium enthalten ist.

Die übrigen Strahlen des Heliums, wie zum Beispiel D_3 5874·9 sind durch die Wirkung der übrigen primären Substanzen, mit welchen das Helium im Magnesium verbunden ist, ausserordentlich geschwächt und verschwinden deshalb.

Beweis: $\lambda' = \frac{2}{3}\lambda$ ist für jeden der obigen Strahlen: λ die Wellenlänge eines entsprechenden Hydrogenstrahles, welcher dem im Hydrogen mit dem „Coronium" verbundenen Helium angehört. Denn jede dieser Wellenlängen: λ' erfüllt die mathematisch-spectral-analytischen Kriterien solcher Strahlen. Es ist nämlich (Tafel I) $\frac{4}{5}\lambda'$ die Wellenlänge eines correspondirenden

Strahles des Wasserspectrums (siehe Tafel I, 3. und 4. Colonne), und

$$\frac{25}{32} \times \frac{46}{41} \lambda' \text{ (Tafel Ia, 3. und 4. Colonne),}$$

sowie

$$\frac{21}{32} \times \frac{70}{59} \lambda' \text{ (Tafel Ib, 3. und 4. Colonne)}$$

sind ebenfalls zwei andere homologe Strahlen des H_2O-Spectrums während beziehungsweise $\frac{46}{41} \lambda'$ und $\frac{70}{59} \lambda'$ die den letzteren entsprechenden Oxygenstrahlen sind (siehe Tafel Ia zweite Colonne und Tafel I b) desgleichen.

Bei der Vergleichung der Wellenlängen der berechneten mit jenen der beobachteten H_2O-Strahlen muss in einzelnen Fällen, wo die betreffenden H_2O-Strahlen so schwach sind, dass sie nicht mehr auf die photographische Platte wirken, hier wie in der Folge die sehr reichhaltige, dem zweiten zusammengesetzten Linienspectrum des Hydrogens (welches ich kurz das H′-Spectrum nenne) entsprechende Gruppe des Wasserspectrums zur Vergleichung herangezogen werden. Die Wellenlängen derselben sind, wie aus meinen Mittheilungen bekannt ist, die Hälfte der correspondirenden Wellenlängen des H′-Spectrums. Die genannte Gruppe des H_2O-Spectrums soll deswegen kurz mit $\left(\frac{H'}{2}\right)$ bezeichnet werden. So entspricht zum Beispiel die Wellenlänge $\frac{H'}{2} = 2389 \cdot 9$ der Gruppe $\left(\frac{H'}{2}\right)$ sehr genau der Wellenlänge 2389·8 der dritten Colonne der Tafel I, während die nächstliegende von Professor Liveing beobachtete Wellenlänge 2390·6 davon um 0·8 einer Angström'schen Einheit abweicht.

Die Wellenlängen λ der I. Gruppe der Magnesiumstrahlen genügen also in der That den in der Einleitung unter IV) angegebenen Kriterien der Heliumstrahlen.

Die Strahlen $\lambda' = \frac{2}{3} \lambda$ der zweiten Colonne der Tafel I sind bisher noch unbekannte Hydrogenstrahlen der Gruppe (H, *b*); die Strahlen der zweiten Colonne der nächstfolgenden Tafel Ia:

$\frac{46}{41}\lambda'$ (bis auf einen: 4135·5, Pflücker's: 4136), sowie jene der zweiten Colonne der Tafel Ib unter $\frac{70}{59}\lambda'$ (bis auf einen 4371·7, H. C. Vogel's 4372) sind neue, den Heliumstrahlen des Magnesiums rhythmisch entsprechende Oxygenstrahlen, von welchen die ersteren der Gruppe (O, O′, *b*), die letzteren dagegen der Gruppe (O, O′, O″, *b*) angehören. Die Gruppe (O, O′, *b*) stammt von der innerhalb des Oxygens in der Substanz O′ enthaltenen primären Substanz „*b*“. (Siehe die Volumformeln: $O = H'.O'$, $O' = b_4.O''$), während die Gruppe (O, O′, O″, *b*) derselben primären Substanz „*b*“ ihr Dasein verdankt, welche sich jedoch in einem von dem früheren verschiedenen chemischen Zustande im Oxygen, in O′, und zwar insbesondere innerhalb $O'' = b_4\, c_5$ in unmittelbarer Verbindung mit dem primären Stoffe „*c*“ befindet.

Die durch Sternchen (*) ausgezeichneten Strahlen: $\lambda = 4481$ und 4456 der I. Gruppe gehören auch der II. Gruppe an (vergleiche diese); sie sind also empirische, das heisst erfahrungsgemäss innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler festgestellte Knoten- oder Verzweigungsstrahlen dieser zwei Gruppen. (Siehe die Einleitung.)

Ich mache hier, namentlich mit Rücksicht auf die Astrophysik, noch besonders auf den Umstand aufmerksam, dass die Heliumstrahlen $\lambda = 5529$, 4481 und 4456 des Magnesiums innerhalb der Beobachtungsfehler mit den entsprechenden Strahlen $\lambda = 5529$, 4481 und 4456·4 des H′-Spectrums (das heisst des II. oder zusammengesetzten Linienspectrums des Hydrogens) übereinstimmen.

Die II. Gruppe der Magnesiumstrahlen,

eine äusserst interessante Gruppe (siehe Tafel IIa und IIb), ist

$\lambda = b_4$	5167	Liveing und Dewar,
	4808	„ „ „
	4705	„ „ „
	4703	Thalén,
	4587	„
	4586	Liveing und Dewar,
	4570	„ „ „

* 4481	Liveing und Dewar	}	* Knotenstrahlen der I. und II. Gruppe,
* 4456	„ „ „		
4351·2	„ „ „		
4350	„ „ „		
4165	„ „ „		
4057·3	„ „ „		
** 3896	„ „ „	}	** Knotenstrahlen der II. und III. Gruppe,
** 3894	„ „ „		
** 3892	Hartley und Adeney		
3334	Liveing und Dewar,		
* 3330	„ „ „	}	* Mittlerer Werth 3329·5—Knotenstrahl der II., III. und IV. Gruppe,
** 3329·1	Hartley und Adeney		**
3327	Liveing und Dewar.		

Dieselbe ist eine Partialgruppe, welche dem primären Elemente „c“ in demjenigen Zustande gehört, in welchem es im Oxygen $O = H'.b_4\,(b_4\,c_5)_5$ vorkommt. Siehe meine bisherigen Mittheilungen „Über die merkwürdigen Beziehungen zwischen dem Spectrum des Wasserdampfes und den Linienspectren des Wasserstoffes und Sauerstoffes etc.“

Die Gruppe der Kohlenstoffstrahlen: ... 5379, 5150·5, 5144, 5133, 4266 .... ist eine andere Partialgruppe des nämlichen Elementes „c“, welches in demselben chemischen Zustande im Kohlenstoffe enthalten ist. Die entsprechende Partialgruppe des Oxygens, welche dem genannten Elemente „c“ innerhalb des Oxygens angehört, ist:

6146	H. C. Vogel,
5205·4	Schuster,
5190	„ , Plücker, Huggins,
5175·4	„
5159·3	„
5144	Plücker,
4953	Huggins,
4942·2	Schuster,
4940·2	„
4923·7	„
4907	Huggins,
4892	Huggins,
4890	Schuster,
4884	Plücker,
4871	Schuster,
4866	Plücker,
4864	Schuster,
4863	H. C. Vogel,

4860·2 Schuster,
4856·2 „
4853 Huggins,
4848 Plücker,
4754 Plücker,
4750·1 Schuster,
4711 Plücker 4712 Salet,
*(4709 Schuster,)
4705 Schuster und Huggins,
4699 Huggins, (4698·5 Schuster's),
*(4695·5 Schuster,)
4690 Plücker,
4677 Huggins,
4675·4 Schuster,
4660·7 „
4649·3 „
4640·6 „
4639 Plücker,
4600 Plücker,
4595·1 Schuster,
4588 Huggins,
4475 Salet,
4469·2 Schuster,
4465 Schuster,
*(4455 Salet) etc.

Die ganze Gruppe ist charakterisirt durch die Eigenschaft, dass ihre Wellenlängen, mit $\frac{3}{5}$ multiplicirt, in Wellenlängen der Gruppe (H_2O, O, O′, O″, *c*), mit $\frac{5}{8}$ dagegen multiplicirt, in Wellenlängen der Gruppe (H_2O, O, O′, O″) des Wasserspectrums übergehen.

Die erstere Gruppe (H_2O, O, O′, O″, *c*) wird von dem primären Stoffe „*c*“ in demjenigen chemischen Zustande erzeugt, in welchem er sich als Bestandtheil von O″, mit diesem in O′, mit dem letzteren im Oxygen und mit diesem im Wasserdampfe befindet. Die zweite Gruppe (H_2O, O, O′, O″) umfasst die erstere als eine ihrer Partialgruppen und besteht aus allen Strahlen, welche der Stoff O″, innerhalb des Stoffes O′ im Oxygen

---

* Empirische Knotenstrahlen des Oxygen-s.

und mit diesem im Wasserdampfe enthalten, aussendet. Wenn ein Element wie „*c*“ in verschiedenen Substanzen (wie in O, C, Mg) in demselben chemischen Zustande, aber mit verschiedenen anderen Substanzen verbunden vorkommt, so werden die Intensitäten der Strahlen der zugehörigen Totalgruppe (*c*) auf verschiedene Art durch die Wirkung der letzteren geändert. Dies ist die Ursache, warum z. B. viele Strahlen von (*c*) im Oxygenspectrum gesehen werden, welche im Spectrum des Magnesiums oder der Kohle verschwinden, und umgekehrt, so dass es ohne mathematische Analyse fast unmöglich wird, diesen Stoff in verschiedenen Substanzen, selbst wenn er in ihnen in demselben Zustande vorkommt, zu erkennen und spectralanalytisch nachzuweisen.

Abgesehen von den erwähnten, äusserst wichtigen und charakteristischen Intensitätsänderungen gehören eigentlich sämmtliche Wellenlängen der Totalgruppe (*c*) als solche gleichzeitig dem Oxygen, dem Magnesium, der Kohle, überhaupt jeder Substanz an, in welcher „*c*“ in demselben Zustande enthalten ist.

In der neuesten Zeit ist es mir auch noch gelungen, den primären Stoff „*c*“ auch im Nitrogen, und zwar in demselben Zustande wie im Oxygen, in der Kohle und im Magnesium nachzuweisen.

Die III. Gruppe der Magnesiumstrahlen

(siehe Tafel III, IIIa, IIIb)

ist:

$\lambda =$	Scharfe Ränder von Banden $\lambda =$
** 3896 Liveing und Dewar	. . . . .
** 3894 „ „ „	. . . . .
** 3892 Hartley und Adeney,	. . . . .
. . . . .	3865 Liveing und Dewar,
. . . . .	3860 „ „ „
. . . . .	3858 „ „ „
. . . . .	3855 „ „ „
. . . . .	3855·5 Hartley und Adeney,

$\lambda =$		Scharfe Ränder von Banden $\lambda =$
3853	Liveing und Dewar,	. . . . .
3849·5	Hartley und Adeney,	. . . . .
. . . . .		3848 Liveing und Dewar,
3846	Liveing und Dewar,	. . . . .
. . . . .		3841 Liveing und Dewar,
3838	Liveing und Dewar,	. . . . .
3837·9	Hartley und Adeney,	. . . . .
3832	Liveing und Dewar,	. . . . .
3832·1	Hartley und Adeney,	. . . . .
3829	Liveing und Dewar,	. . . . .
3829·2	Hartley und Adeney,	. . . . .
. . . . .		3824 Liveing und Dewar,
. . . . .		3815 besser 3815·5! Liveing und Dewar,
. . . . .		3810 „ „ „
. . . . .		3806 „ „ „
. . . . .		3799 „ „ „
. . . . .		3790 „ „ „
. . . . .		3782 „ „ „
. . . . .		3777 „ „ „
. . . . .		3772 „ „ „
. . . . .		3765 „ „ „
. . . . .		3765·3 Hartley und Adeney,
. . . . .		3756 Liveing und Dewar,
. . . . .		3750? besser 3748·8! „ „ „
. . . . .		** 3730 „ „ „
. . . . .		3724 „ „ „
. . . . .		3720? „ „ „ besser 3719! „ „ „
**{ 3330	Liveing und Dewar,	Mittel: 3329·5 = Knotenstrahl der II., III. und IV. Gruppe.
3329·1	Hartley und Adeney.	

Diese Gruppe bildet einen Theil der grossen Gruppe (H, *b*) von Hydrogenstrahlen, welche dem primären Elemente „*b*“ in demjenigen chemischen Zustande angehören, in welchem es im Hydrogen $H = ba_4$ unter dem Einflusse des primären Elementes „*a*“ (des „Coroniums“) vorkommt.

Die Wellenlängen derselben werden nämlich durch den Factor $\frac{4}{5}$ auf entsprechende Wellenlängen der Gruppe (H_2O, H, *b*) des H_2O-Spectrums (siehe Tafel III), mittelst der Factoren $\frac{46}{41}$ und $\frac{70}{59}$ beziehlich auf Wellenlängen der Gruppen (O, O′, *b*) und (O, O′, O″, *b*) des Oxygens und mittelst der Factoren $\frac{23}{32} \times \frac{46}{41}$ und $\frac{21}{32} \times \frac{70}{59}$ auf zwei weitere homologe Wellenlängen der Gruppen (H_2O, O, O′, *b*) und (H_2O, O, O′, O″, *b*) des Wasserspectrums reducirt. (Siehe Tafel III a und III b.)

Die jetzt in Rede stehenden Magnesiumstrahlen befriedigen also durch ihre rhythmischen Beziehungen zum Wasserspectrum, welche hier fast allein massgebend sind, die in der Einleitung für die Strahlen der Gruppe (H, *b*) unter II angegebenen Kriterien und liefern, einmal als Strahlen der letzteren Gruppe erkannt und nachgewiesen — durch ihre rhythmischen Beziehungen zum Oxygen, welche nur zum kleinsten Theile mit als Nebenkriterien benützt werden können, eine Menge von neuen, für gewöhnlich äusserst schwachen Oxygenstrahlen. Siehe diesbezüglich die zweiten Colonnen der Tafeln III a und III b.

Die oben und in den Tafeln III, III a und III b durch Sternchen (**, **) hervorgehobenen Wellenlängen sind innerhalb der Beobachtungsfehler gemeinschaftliche Wellenlängen der III. und der II., beziehlich der II., III. und IV. Gruppe.

Die zu ihnen gehörigen Strahlen sind also nach der von mir eingeführten Benennungsweise empirische Knoten- oder Verzweigungsstrahlen der betreffenden Gruppen. (Siehe die Einleitung.)

Die IV. Gruppe der Magnesiumstrahlen

(Tafel IV, IV a und IV b)

besteht aus folgenden Strahlen:

λ = 3336·3 Hartley und Adeney,
3331·8 „ „ „

*** { 3330 Liveing und Dewar, } Mittelwerth 3329·5 = Knotenstrahl
{ 3329·1 Hartley und Adeney, } der II., III. und IV. Gruppe.

$\lambda =$ 3278? Cornu,[1]
3139·3 Hartley und Adeney,
3134·3 „ „ „
3107·0 „ „ „
3097 Liveing und Dewar,
3096·2 Hartley und Adeney,
3092 Liveing und Dewar,
3091·9 Hartley und Adeney,
3090 Liveing und Dewar,
3089·9 Hartley und Adeney,
3071·6 Hartley und Adeney,
3046·0 „ „ „
2942 Liveing und Dewar,
2938·5 „ „ „
2935·5 „ „ „
2928·1 Hartley und Adeney,
2926·7 Cornu,
2913·8 Hartley und Adeney,
2884·3 „ „ „
2852 Liveing und Dewar,
2851·2 Hartley und Adeney,
2850·3 Cornu,
2847·9 Hartley und Adeney,
2845·9 „ „ „
2815·3 „ „ „
2810·0 „ „ „
2801·6 „ „ „
2801·3 Cornu,
2797 Liveing und Dewar,
2795 „ „ „
2790 „ „ „
2782·2 „ „ „
2780·7 „ „ „
2779·5 „ „ „
2778·2 „ „ „
2777 „ „ „
2775·5 Hartley und Adeney,
2767·5 Liveing und Dewar,
2764·5 „ „ „
2736 „ „ „
2734·3 Hartley und Adeney,
2732·5 Liveing und Dewar,
2731 „ „ „

[1] Die Zugehörigkeit des Cornu'schen Strahles: 3278 zum Magnesium wird von Liveing und Dewar bezweifelt.

$\lambda =$	2698	Liveing und Dewar,
	2695	„ „ „
	2693·5	„ „ „
	2672·5	„ „ „
	2670	„ „ „
	2668·5	„ „ „
	2658·4	Hartley und Adeney,
	2649	Liveing und Dewar,
	2646	„ „ „
	2633	„ „ „
	2630	„ „ „
	2605	„ „ „

Diese Gruppe bildet einen Theil der grossen Gruppe (H_2O, H, *b*) von Wellenlängen, welche dem primären Elemente „*b*“ des Hydrogens in dem chemischen Zustande, in welchem es im Hydrogen innerhalb des Wasserdampfes enthalten ist, gehört.

Die obigen Zahlen weichen nämlich fast unmerklich von den entsprechenden Wellenlängen des Wasserspectrums ab (siehe Tafel IV, erste und zweite Colonne).

Die Unterschiede rühren theils (und wahrscheinlich zumeist) von Beobachtungsfehlern her, theils sind sie die Folge von verschiedenen äusserst geringen, blos physikalischen Dichtigkeitsänderungen des chemisch condensirten Gases „*b*“ im Hydrogen innerhalb des H_2O-Dampfes einerseits und im Magnesium andererseits.

Dass aber diese auch dem Wasserspectrum angehörigen Strahlen des Magnesiums in der That der Gruppe (H_2O, H, *b*) angehören, geht daraus hervor, dass jede der zugehörigen Wellenlängen λ durch Multiplication mit $\frac{5}{4}$ in eine homologe Wellenlänge $\frac{5}{4}\lambda = \lambda''$ der Gruppe (H, *b*) verwandelt wird, die als solche mit Hilfe der in der Einleitung unter II angegebenen Kriterien unzweifelhaft erkannt werden kann, wenn dort λ'' für λ genommen wird. Vergleiche die Tafeln IV, IV a und IV b und beachte dabei, dass die zwei letzteren Tafeln die Fortsetzung der Tafel IV bilden, indem die ersten Colonnen derselben mit der dritten Colonne der Tafel IV identisch sind.

Die obige Discussion führt somit zu dem nachstehenden wichtigen Theorema, als zu ihrem Hauptergebnisse.

Theorem.

„Das Magnesium ist eine zusammengesetzte Substanz, welche bei den uns bis jetzt bekannten chemischen Processen die Rolle eines secundären Elementes oder Radicals spielt. Dasselbe enthält auf Grund der mathematischen Analyse der Magnesiumstrahlen:

I. Das „Helium“ ohne Condensation oder Dilatation, welches innerhalb des Magnesiums blos die Strahlengruppe I mit merklicher Stärke ausstrahlt, während alle übrigen Strahlen desselben, darunter auch D_3, durch den Einfluss der übrigen Bestandtheile bis zum Verschwinden abgeschwächt werden;

II. den primären Stoff „*c*“ in demselben Zustande, in welchem er im Oxygen und im Kohlenstoffe vorkommt; derselbe emittirt innerhalb des Magnesiums blos die Strahlengruppe II;

III. den primären Stoff „*b*“ in dem Zustande, in welchem er auch im freien Hydrogen vorkommt, und welchem innerhalb des Magnesiums die Strahlen der Gruppe III ihr Dasein verdanken; endlich

IV. denselben primären Stoff „*b*“ aber in dem chemisch mehr condensirten Zustande, in welchem er sich im Hydrogen innerhalb des Wasserdampfes befindet und unter dem Einflusse der übrigen Bestandtheile die Partialgruppe IV mit mehr oder weniger merklicher Intensität ausstrahlt.“

Ausser diesem Hauptresultate liefert uns die Discussion der Magnesiumstrahlen auch noch eine Menge von äusserst schwachen, zur Zeit noch unbekannten Hydrogen- und Oxygenstrahlen, welche den Strahlen der I., III. und IV. Gruppe harmonisch entsprechen. So sind α) die Strahlen der zweiten Colonne der Tafel I, die Mg-Strahlen der ersten Colonne der Tafel III und die Strahlen der dritten Colonne der Tafel IV Hydrogenstrahlen; β) die Strahlen der zweiten Colonnen der Tafeln Ia, IIIa und IVa, sowie β') jene der zweiten Colonnen der Tafeln Ib, IIIb und IVb Oxygenstrahlen, welche sämmtlich verschiedenen Condensationsformen des primären

Elementes „b“ gehören. Die unter α) angeführten gehören dem Elemente „b“ innerhalb des freien Hydrogens, die unter β) und β') demselben primären Elemente, jedoch beziehungsweise in den chemischen Zuständen „O, O′, b“ und O, O′, O″, b“ an.

Die hier in Rede stehenden Hydrogen- und Oxygenstrahlen sind unter gewöhnlichen Umständen meist von unmerklicher Intensität und können nur unter besondern Bedingungen dem Hydrogen, beziehlich dem Oxygen in merklicher Intensität entlockt werden; sie sind aber nichtsdestoweniger ebenso sicher vorhanden und eventuell erzeugbar, wie die bisher wirklich beobachteten Strahlen der genannten secundären Elemente.

TAFELN
zur
mathematischen Spectralanalyse des Magnesiums.

I. Gruppe der Magnesiumstrahlen.

Tafel I.

Magnesium $\lambda =$	Hydrogen $= (H, b)\frac{2}{3}\lambda = \lambda' =$	Wasserdampf $= (H_2O, H, b)\frac{4}{5}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing u. Dewar
5710	3806·7[1]	3045·4	$\frac{H'}{2} = 3045$; Hugg.: 3046 [2]
5529	3686·0	2948·8	2848·5
5527	3684·7[1]	2947·8	2947·5
b_1.. 5183	3455·3[1]	2764·2	2764·0
b_2.. 5172	3448·0[1]	2758·4	2758·9; $\frac{H'}{2} = 2758·6$
* 4481	2987·3[1]	2389·8	$\frac{H'}{2} = 2389·9$; 2390·6
* 4456	2970·7[1]	2376·6	2376·6

* Knoten- oder Verzweigungsstrahlen der I. und II. Gruppe. Siehe auch Tafel II.

[1] G. D. Liveing: 3806·8, 3684·2, 3455·4, 3447·5, 2987·2, 2970·7 in der Oxyhydrogenflamme.

[2] $\frac{H'}{2}$ = eine der Wellenlängen des Wasserspectrums, welche die Hälfte der homologen Wellenlängen des zweiten oder zusammengesetzten Linienspectrums des modificirten Wasserstoffes H′ sind.

3046 ist eine der Wellenlängen des Spectrums Nr. 2 der Oxyhydrogenflamme von Huggins. (Siehe Proc. Roy. Soc. of London. Vol. 31, S. 576.)

Tafel Ia.

Hydrogen $(H, b)\ \lambda' =$	Oxygen $(O, O', b)\ \frac{46}{41}\lambda' =$	Wasserdampf $(H_2O, O, O', b)\ \frac{23}{32} \times \frac{46}{41}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing u. Dewar
3806·7	4270·9 neu	3069·7	3070·0
3686·0	4135·3[1]	2972·4	2972·2
3684·7	4134 neu	2971·3	2971·1
3455·3	3876·7 neu	2786·4	2786·5
3448·0	3868·5 neu	2780·5	2780·7
2987·3	3351·6 neu	2409·0	2409·0
2970·7	3333·0 neu[2]	2395·6	2396·2

[1] Plücker: 4136.
[2] G. D. Liveing: 3332·5 in der Oxyhydrogenflamme.

Tafel Ib.

Hydrogen $(H, b)\ \lambda' =$	Oxygen $(O, O', O'', b)\ \frac{70}{59}\lambda' =$	Wasserdampf $(H_2O, O, O', O'', b)\ \frac{21}{32} \times \frac{70}{59}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing u. Dewar
3806·7	4516·4 neu	2963·9	$\frac{H'}{2} = 2963·7$
3686·0	4373·2 neu	2869·9	2969·5
3684·7	4371·7[1]	2868·9	2869·2
3455·3	4099·5 neu	2690·3	2690·4
3448·0	4090·8 neu	2684·6	2684·7
2987·3	3544·2 neu	2325·9	$\frac{H'}{2} = 2326·1$
2970·7	3524·5 neu[2]	2312·9	$\frac{H'}{2} = 2313·4$

[1] H. C. Vogel: 4372.
[2] G. D. Liveing: 3524·1 in der Oxyhydrogenflamme.

II. Gruppe der Magnesiumstrahlen.

Tafel IIa.

Magnesium $\lambda =$	Wasserdampf (H_2O, O, O', O'', c) $\frac{3}{5}\lambda =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing u. Dewar	
b_4. 5167	3100·2	3100·6	
4808	2884·8	2884·6	
4705	2823·0	2823·0	
4703	2821·8	2821·8	
4587	2752·2	$\frac{H'}{2} = 2752·2$ Liv. 2753	
4586	2751·6	2750·9	
4570	2742·0	2742·6	
* 4481	2688·6	2688·7	
* 4456	2673·6	2673·2	
4351·2	2610·7	2611·0	
4350	2610·0	2609·7	
4165	2499·0	2499·6	
4057·3	2434·4	$\frac{H'}{2} = 2434·4$ Liv. 2433·9	
** 3896	2337·6	2337·5	
** 3894	2336·4	$\frac{H'}{2} = 2336·2$	
** 3892	2335·2	$\frac{H'}{2} = 2335·4$	
** 3730	2238·0	$\frac{H'}{2} = 2238·3$	
3334	2000·4	—	Siehe Tafel IIb
*** 3330	1998·0	—	„ „ „
*** 3329·1	1997·5	—	„ „ „
3327	1996·2	—	„ „ „

* Knotenstrahlen der II. und I. Gruppe.

** Knotenstrahlen der II. und III. Gruppe.

*** Knotenstrahl der II., III. und IV. Gruppe von der wahrscheinlichen Wellenlänge $\frac{3330 + 3329·1}{2} = 3329·5$.